Berechnung von elektronischen Anregungsenergien mit Hilfe eines neuen semiempirischen CI-Störungsverfahrens

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Karl-Wilhelm Schulte
aus Herne

Marburg/Lahn 1977

Fotodruck Symon und Wagner OHG · 3550 Marburg/Lahn · Biegenstr. 5

Berechnung von elektronischen Anregungsenergien mit Hilfe eines neuen semiempirischen CI-Störungsverfahrens

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Karl-Wilhelm Schulte
aus Herne

Marburg/Lahn 1977

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 9.12.1977 .
Tag der mündlichen Prüfung : 13.12.1977 .
Berichterstatter : Prof. Dr. Armin Schweig .
Mitberichterstatter : Prof. Dr. Horst-Dieter Försterling .



Meinen Eltern

und meiner Frau

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Berechnung elektronischer Anregungsenergien, d. h. der Energiedifferenzen zwischen angeregten Zuständen und dem Grundzustand eines Systems von Elektronen und Kernen, ist seit langem ein wichtiges Anwendungsgebiet der Quantenchemie, da experimentelle Informationen aus der UV-Absorptions- und Emissionspektroskopie reichhaltig zur Verfügung stehen und sich hier ein Zugang zum Verständnis der Elektronenstruktur der Moleküle eröffnet. Zwar sind heute schon recht zuverlässige ab-initio-Berechnungen von Anregungsenergien für Moleküle mit bis zu sechs "schweren" Atomen (d. h. keine H-Atome) bekannt, jedoch ist der Aufwand wegen der großen Basissätze und der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sehr groß [1)]. Es ist also nicht damit zu rechnen, daß solche Rechnungen mit allgemein zugänglichen Programmen durchgeführt werden können.

Einen Ausweg bieten hier die semiempirischen Verfahren an, die es gestatten, bei vertretbarem Rechenzeitaufwand relativ zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. In diesen Verfahren wird ein Teil der zu berechnenden Integrale vernachlässigt oder durch vereinfachte Formeln ersetzt, deren Parameter an experimentellen Größen geeicht werden, während der mathematische Formalismus eines bestimmten quantenchemischen Näherungsverfahrens beibehalten wird. So verdanken wir das qualitative Verständnis der UV-Spektren ungesättigter organischer Verbindungen den semiempirischen π-Elektronenverfahren vom Pariser-Parr-Pople-Typ [2)]. Durch ihre Begrenzung auf π-Elektronen waren diese Verfahren nur auf $\pi\pi^*$-Übergänge anwendbar. Durch Einbeziehung aller Valenz-Atomorbitale (AOs) in CNDO/S-Verfahren konnten auch $n\pi^*$-Übergänge berechnet werden [3,4)].

Allerdings ergeben sich beim CNDO/S-Verfahren einige Unsicherheiten. Da die Sequenz der verschiedenen σ- und π-MOs meist nur qualitativ richtig wiedergegeben wird, sind Aussagen über andere Valenzelektronenübergänge ($\sigma\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$) von zweifelhaftem Wert. Als Folge der CNDO-Approximation kann nicht zwischen Singulett- und Triplett-Energien bei $\sigma\pi^*$- und

$\pi\sigma^*$-Übergängen unterschieden werden. $\pi\pi^*$-Singulett-Triplett-Aufspaltungen werden viel zu groß berechnet, so daß für eine INDO/S-Variante schon verschiedene Parametersätze für Singulett- und Triplett-Rechnungen vorgeschlagen wurden [5].

Eine der größten Unwägbarkeiten ergibt sich aus den in der Konfigurationswechselwirkungs- (englisch: configuration interaction, CI) Rechnung [6] für die angeregten Zustände zu berücksichtigenden Konfigurationen. Diese wurden bei der Parametrisierung des CNDO/S-Verfahrens hinsichtlich Zahl und Typ willkürlich auf ca. fünfzig einfach angeregte Konfigurationen begrenzt. Bei größeren Molekülen ist diese Zahl sicherlich zu klein, da die Zahl der einfach angeregten Konfigurationen mit dem Quadrat der Zahl der Basis-AOs ansteigt. Erhöht man aber andererseits bei kleineren Molekülen die Zahl der einfach angeregten Konfigurationen, so werden die berechneten Übergänge langwellig verschoben. Fügt man zur Basis der Konfigurationen noch doppelt oder dreifach angeregte Konfigurationen hinzu, so verstärkt sich, bei gleichzeitiger Absenkung der Grundzustandsenergie, dieser Effekt noch. Die semiempirischen Anregungsenergien konvergieren also bei Vergrößerung des Konfigurationenraumes nicht wie gewünscht auf den experimentellen Wert hin. Wir stoßen hier auf eine semiempirische Analogie des bei ab-initio-Rechnungen wohlbekannten Korrelationsproblems. Während dort die Anregungsenergien ohne Berücksichtigung der Korrelation unrealistisch hoch berechnet werden, führt der Einschluß der Korrelation bei den bekannten semiempirischen Verfahren zum Gegenteil. Der Einfluß der Korrelation auf die Lage und teilweise auch Sequenz der angeregten Zustände ist in beiden Fällen nicht klein (bis zu mehreren eV). Man kann zwar in den bekannten semiempirischen Verfahren die keine (self-consistent-field (SCF)-Verfahren) [6] oder wenig Korrelation (CI-Verfahren mit einfach angeregten Konfigurationen) berücksichtigen, diesen Mangel durch die Eichung der Parameter am Experiment absorbieren [7], dies

trifft aber nicht auf die Korrelationsenergiedifferenzen zu, die zwischen den verschiedenen angeregten Zuständen auftreten können.

Die natürliche Konsequenz für semiempirische Verfahren ist, diese so zu parametrisieren, daß bei Einschluß der Korrelation die experimentellen Werte reproduziert werden. Dies ist auch vom theoretischen Standpunkt her wünschenswert. Die experimentellen Werte entsprechen, bei Vernachlässigung relativistischer Effekte, direkt den Erwartungswerten der Lösungen der Schrödingergleichungen für die beteiligten Zustände. Im semiempirischen Verfahren setzt man in der Schrödingergleichung an die Stelle des exakten Hamiltonoperators einen semiempirischen Modelloperator. Diese "semiempirische Schrödingergleichung" versucht man möglichst genau, d. h. unter weitgehendem Einschluß der Elektronenkorrelation, zu lösen.

Hierbei steigt auch der Rechenzeitaufwand gegenüber den konventionellen semiempirischen Verfahren an. Er liegt aber noch drastisch unter dem Aufwand, der für SCF-ab-initio-Rechnungen allein aufzubringen ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Anregungsenergien organischer Verbindungen mit Hilfe eines neuen semiempirischen Valenzelektronenverfahrens (LNDO/S für "local neglect of differential overlap", vergleiche Abschnitt 2.2; der Zusatz "S" bedeutet, daß die Parameter für spektroskopische Werte optimiert wurden) unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation möglichst gut zu beschreiben. Wegen des Rechenzeitaufwandes beschränkt sich diese Arbeit auf die Optimierung der C,H-Parameter für Kohlenwasserstoffe, die die Prototypen aller organischer Verbindungen sind. Das Verfahren wird aber so allgemein beschrieben, daß die Einbeziehung von Heteroatomen sofort möglich ist. - Als Referenzwerte bei der Optimierung dienten die Singulett- und Triplett-Anregungsenergien sowie die vertikalen Ionisierungspotentiale einer Reihe repräsentativer Kohlenwasserstoffe.

Die Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen anwendungsorientierten Teil. Im theoretischen Teil werden das LNDO/S-SCF-Verfahren und das CI-Verfahren beschrieben. Im anwendungsorientierten Teil werden die Parameter optimiert und an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstriert.

2. Theorie

2.1 Methodischer Ansatz

Die in der UV-Spektroskopie gemessenen elektronischen Anregungsenergien (englisch: electronic transition energies, ETEs) eines Moleküls werden theoretisch ermittelt, indem man für den Grundzustand und die angeregten Zustände durch Lösen der Schrödingergleichung [6] die Gesamtenergie berechnet und deren Differenz bildet.

Dabei akzeptieren wir die folgenden Näherungen [6]:

1) die Vernachlässigung relativistischer Effekte;
2) die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Approximation, mit deren Hilfe Kern- und Elektronenwellenfunktion separiert werden können (auch: "adiabatische Näherung");
3) die Annahme gleicher Geometrien für den Grundzustand und die angeregten Zustände entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip, nach dem der vertikale Übergang am wahrscheinlichsten ist.

Die näherungsweise Lösung der Schrödingergleichungen für die verschiedenen Zustände erfolgt mit Hilfe der CI-Methode, die im Prinzip eine beliebig genaue Annäherung an die wahre Lösung gestattet. Die CI-Methode setzt die Kenntnis einer orthonormalen Basis von Molekülorbitalen (MOs) voraus, die wir mit Hilfe des Roothaan'schen Verfahrens [6] gewinnen. Dabei geht man von einer orthogonalisierten Basis von AOs aus und berechnet die in dieser Basis optimale Annäherung an die Hartree-Fock-SCF-Orbitale [6]. In dieser Arbeit wird die SCF-Rechnung nur für den closed-shell-Grundzustand durchgeführt und die erhaltene MO-Basis für alle Zustände beibehalten.

Das SCF-Verfahren muß wegen der zusätzlichen Vereinfachungen des semiempirischen Modells modifiziert werden. Dagegen ist der Formalismus des CI-Verfahrens unabhängig vom SCF-Verfahren und in der vorliegenden Form auch auf ab-initio-Rechnungen angewandt worden. Der theoretische Teil gliedert sich deshalb in die Beschreibung 1) des LNDO/S-SCF-Verfahrens und 2) des CI-Verfahrens.

2.2 Das LNDO/S-SCF-Verfahren

2.2.1 Allgemeine Approximationen

In diesem Abschnitt werden die Modifikationen des SCF-Verfahrens beschrieben, die sich aus den semiempirischen Vereinfachungen ergeben. Das LNDO/S-Verfahren wollen wir dabei mit anderen semiempirischen Verfahren vergleichen, nämlich mit CNDO/2 [8,9], INDO/2 [10], CNDO/S [3,4] und MNDO [11], einer NDDO [8]-Variante.

Um die Größe der AO-Basis $\{\phi_\mu\}$ zu verkleinern und die Zahl der Integrale zu reduzieren, wird in all diesen Verfahren die Roothaan-Methode durch folgende Näherungen vereinfacht:

1) die Valenzelektronenapproximation [8],
die Beschränkung auf eine minimale Basis aus AOs der Valenzschale. Die Elektronen der inneren Schalen werden zusammen mit dem Kern als nicht polarisierbarer Core betrachtet.

2) die NDO (neglect of differential overlap)-Approximationen [8,12],
die Vernachlässigung von differentiellen Überlappungen.
Die Überlappungsmatrix S mit den Elementen $S_{\mu\nu} = \langle\mu|\nu\rangle$ wird gleich der Einheitsmatrix gesetzt. Zur Vernachlässigung von Abstoßungsintegralen sind verschiedene NDO-Approximationen angewandt worden:
CNDO (Complete NDO) [8]
INDO (Intermediate NDO) [10]
NDDO (neglect of diatomic differential overlap) [8].

Die sich aus der gewählten NDO-Approximation ergebende Vernachlässigung von Abstoßungsintegralen wird im einzelnen in Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4 beschrieben. Speziell werden keine Drei- und Vier-Zentrenintegrale berücksichtigt. Dadurch wird das sogenannte "n^4-Problem" umgangen (die Zahl der Abstoßungsintegrale ist bei n Basisfunktionen $\approx n^4/8$). Bei der Vernachlässigung von Integralen ist zu prüfen, ob die Rotationsinvarianz des Verfahrens erhalten bleibt, d. h. die Wellenfunktion und die Erwartungswerte dürfen nicht von einer speziellen Wahl des Koordinatensystems abhängen [8]. Eventuell müssen bestimmte Integrale gemittelt werden.

Von diesen Vereinfachungen sind die NDO-Approximationen besonders drastisch. Daß die semiempirischen Verfahren dennoch befriedigende Ergebnisse liefern, ist damit erklärt worden, daß sich der Formalismus des SCF-Verfahrens bei der Verwendung Löwdin-orthogonalisierter Basisorbitale nicht ändert und die verwendeten semiempirischen Integrale eigentlich auf eine solche Basis bezogen werden müßten [6c].

Die Valenzelektronenapproximation läßt sich hingegen für die höheren besetzten MOs und die tieferen VOs an Hand von ab-initio-Berechnungen gut begründen.

Während andere Verfahren eine Basis aus Slater-type orbitals (STOs [6]) benutzen, haben wir für das LNDO/S-Verfahren eine Basis core-orthogonalisierter Orbitale (COOs) gewählt, d. h. solche Linearkombinationen von STOs, die zu den AOs der inneren Schalen orthogonal sind:

$$\phi_{\mu}^{COO,A} = \sum_{\alpha} a_{\alpha\mu} \phi_{\alpha}^{STO,A} \quad . \qquad (2.2.1)$$

Die Koeffizienten dieser Entwicklung werden mit Hilfe des Schmidt'schen Ortogonalisierungsverfahrens berechnet [6].
In der zweiten Periode unterscheiden sich nur die 2s-COOs von den STOs, während die 2p-STOs mit ihnen identisch sind. Der Unterschied ist zudem ziemlich klein. Allerdings ergeben sich später keine Komplikationen bei einer nachträglichen Erweiterung der Basis. Die Abweichung der COOs von den STOs nimmt in den Valenzschalen der höheren Perioden zu. Die Orbitalexponenten der inneren Schalen wurden der Literatur entnommen [13], während die der Valenzschalen als Parameter optimiert wurden (vergleiche Abschnitt 3.1). - Im folgenden verstehen wir unter ϕ_{μ} bei LNDO/S immer ϕ_{μ}^{COO}, in den anderen Verfahren hingegen ϕ_{μ}^{STO}.

Die Roothaan-Gleichungen nehmen nach Einführung der Valenzelektronen- und NDDO-Approximation die folgende Form an:

$$Fc_i = \varepsilon_i c_i , \qquad (2.2.2)$$

$$F_{\mu\nu}^{AA} = h_{\mu\nu}^{AA} + \sum_{\lambda}^{A} \sum_{\sigma}^{A} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu,\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma, \nu\lambda) \right] \qquad (2.2.3a)$$

$$+ \sum_{\lambda}^{B} \sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu,\lambda\sigma) ,$$

μ,ν beide an Atom A $\neq$ B;

$$F_{\mu\nu}^{AB} = h_{\mu\nu}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^{A} \sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda, \nu\sigma) , \qquad (2.2.3\ b)$$

μ an Atom A, ν an Atom B $\neq$ A.

Dabei ist c_i der Spaltenvektor des i-ten MOs

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \qquad (2.2.4)$$

mit der Orbitalenergie ε_i. F ist die Matrix des Fockoperators $\underline{F}$ [6] mit den Elementen $F_{\mu\nu}$; $h_{\mu\nu}$ ist ein Matrixelement des Core-Hamiltonoperators $\underline{h}$, der die kinetische Energie eines Elektrons und seine potentielle Energie im Feld aller Atomrümpfe beschreibt (in atomaren Einheiten [6]):

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | \underline{h} | \nu \rangle = \langle \mu \, | -\frac{1}{2}\Delta + \sum_{A} \underline{V}_A | \, \nu \rangle ; \qquad (2.2.5)$$

$(\mu\nu,\lambda\sigma)$ ist ein Zweielektronenabstoßungsintegral

$$(\mu\nu,\lambda\sigma) = \langle \mu\lambda \, | \, (1/ |\vec{r}-\vec{r}'|) \, | \, \nu\sigma \rangle \qquad (2.2.6)$$

und $P_{\lambda\sigma}$ ein Element der Dichtematrix P [6]

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i}^{occ} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \qquad (2.2.7)$$

(die Summe läuft über alle Orbitale der SCF-Determinante).

Bei der Berechnung der in $F_{\mu\nu}$ auftretenden Integrale geht man den folgenden Weg. Wir betrachten zwei beliebig im Raume fixierte Atome A und B eines Moleküls. Durch Rotation kann man von diesem molekularen Koordinatensystem (x,y,z) in ein lokales System (x',y',z') übergehen, in dem die Atome A und B die z'-Achse enthalten. Jedem Koordinatensystem entsprechen atomare Basissätze $\{\phi_\mu^A\}$ bzw. $\{\phi_\mu'^A\}$ (analog für B). Das AO ϕ_μ^A wird nach der Basis $\{\phi_\mu'^A\}$ entwickelt

$$\phi_\mu^A = \sum_\alpha^A b_{\alpha\mu} \phi_\alpha'^A . \qquad (2.2.8)$$

Da sich die Berechnung der Integrale oft nur im lokalen System vornehmen läßt oder dort zumindest einfacher ist als im molekularen System, müssen die im lokalen System berechneten Integrale ins molekulare System transformiert werden. Für die Integrale eines Einelektronenoperators $\underline{O}$ erhält man

$$O_{\mu\nu} = \sum_\alpha \sum_\beta b_{\alpha\mu} b_{\beta\nu} O'_{\alpha\beta} . \qquad (2.2.9)$$

Entsprechend ergibt sich für die Abstoßungsintegrale

$$(\mu\nu,\lambda\sigma) = \sum_\alpha \sum_\beta \sum_\gamma \sum_\delta b_{\alpha\mu} b_{\beta\nu} b_{\gamma\lambda} b_{\delta\sigma} (\alpha\beta,\gamma\delta)' . \qquad (2.2.10)$$

Das lokale System ermöglicht es nun in einfacher Weise, semiempirische Modifikationen an den Integralen vorzunehmen. Dabei bleibt die Rotationsinvarianz des Verfahrens automatisch erhalten, solange die im lokalen System entarteten AOs gleich behandelt werden. Bei einer s,p-Basis mit den AOs s, $p_x = \pi$, $p_y = \bar{\pi}$ und $p_z = \sigma$ pro Atom sind dies die AOs π und $\bar{\pi}$, die bis auf eine Unitärtransformation frei wählbar sind. Bei Berücksichtigung dieser Einschränkung können die Einelektronenintegrale $O'_{\alpha\beta}$ in (2.2.9) mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden, ohne daß die Rotationsinvarianz des Verfahrens zerstört wird. Entsprechend können auch Abstoßungsintegrale $(\alpha\beta,\gamma\delta)'$ ohne Verletzung der Rotationsinvarianz vernachlässigt werden. Während im CNDO-Verfahren [8] durch konsequente Anwendung der NDO-Approximation im molekularen

System alle Zweizentrenintegrale bis auf die Coulombintegrale $(\mu\mu,\nu\nu)$ vernachlässigt werden und diese aus Gründen der Rotationsinvarianz gleich einem Mittelwert γ_{AB} gesetzt werden müssen, erlaubt das gleiche Vorgehen im lokalen System im LNDO-Verfahren (local neglect of differential overlap) die individuellen Werte der Coulombintegrale $(\alpha\alpha,\beta\beta)'$ ohne Mittelung beizubehalten.

2.2.2 Einelektronenintegrale

Zur Berechnung der Matrixelemente $F_{\mu\nu}$ des Fockoperators $\underline{F}$ braucht man die Matrixelemente des Core-Hamiltonoperators $\underline{h}$. Die Einzentrencoreintegrale $h_{\mu\nu}^{AA}$ ergeben sich zu

$$h_{\mu\nu}^{AA} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} Z_B \; (s_B s_B, \mu_A \nu_A). \qquad (2.2.11)$$

Dabei umfaßt $U_{\mu\nu}$ den atomaren Anteil der Core-Energie; es gilt $U_{\mu\nu} = 0$ falls $\mu \neq \nu$, während U_{ss} und U_{pp} als Parameter behandelt werden, die man entweder an Atomspektren anpaßt (CNDO/2, INDO/2, CNDO/S) oder für Moleküle optimiert (MNDO, LNDO/S). Das zweite Glied in (2.2.11) approximiert die Anziehung der Ladungsverteilung $\phi_\mu \phi_\nu$ an die anderen Atomrümpfe unter Vernachlässigung der Durchdringungsintegrale [9]. Z_B ist die Coreladung. Die in (2.2.11) benötigten Abstoßungsintegrale werden später diskutiert. Der Ansatz (2.2.11) wird in allen hier betrachteten semiempirischen Verfahren verwendet. Unterschiede ergeben sich durch die Abstoßungsintegrale, die jeweils vernachlässigt werden.

Die Zweizentrenintegrale $h_{\mu\nu}^{AB}$ werden in allen hier besprochenen semiempirischen Verfahren proportional zum Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ angesetzt, obwohl hier ein innerer Widerspruch zu den NDO-Approximationen besteht. Die meisten semiempirischen Verfahren (CNDO/2, INDO/2, MNDO) berechnen $h_{\mu\nu}^{AB}$ direkt im molekularen System nach der folgenden Gleichung

$$h_{\mu\nu}^{AB} = \frac{1}{2} \; (\beta_\mu + \beta_\nu) \; S_{\mu\nu}. \qquad (2.2.12)$$

Dabei sind β_μ, β_ν frei wählbare Parameter ("Bindungsparameter"). Im CNDO/2- und INDO/2-Verfahren werden die Bindungsparameter β_μ aller Orbitale eines Atoms gleich einem gemeinsamen Wert β_A gesetzt. Im MNDO-Verfahren werden für β_s und β_p verschiedene Werte zugelassen.

Im CNDO/S-Modell wurde ein anderer Weg gewählt: $\pi\pi$-Wechselwirkungen werden im lokalen System mit einer Konstante κ multipliziert [3]. Im LNDO/S-Verfahren wird dieses Vorgehen verallgemeinert: das Core-Energie-Matrixelement $h'^{AB}_{\alpha\beta}$ setzt man im lokalen System gleich

$$h'^{AB}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\beta_A \kappa_\alpha + \beta_B \kappa_\beta) S'_{a\beta} \qquad (2.2.13)$$

und berechnet daraus gemäß (2.2.9) $h^{AB}_{\mu\nu}$ (mit $\underline{O} = \underline{h}$).

Für κ_s wird für alle Atome der Wert 1 gewählt, während $\kappa_\pi = \kappa_{\bar{\pi}}$ und κ_σ adjustierbare Parameter sind. Dies erlaubt ein individuelles Anpassen der Integrale $h'^{AB}_{\alpha\beta}$ an die experimentellen Werte. Dem entspricht im CNDO/S-Verfahren $\kappa_s = \kappa_\sigma = 1$ und $\kappa_\pi = \kappa_{\bar{\pi}} = \kappa$ für alle Atome. Gleichung (2.2.12) ist als Spezialfall in (2.2.13) enthalten. Bei MNDO wird $\kappa_\pi = \kappa_{\bar{\pi}} = \kappa_\sigma = \kappa_p$ gemittelt (entsprechend $\beta_s = \beta_A$, $\beta_p = \kappa_p \beta_A$), was eine Berechnung im lokalen System genauso überflüssig macht wie $\kappa_s = \kappa_\pi = \kappa_{\bar{\pi}} = \kappa_\sigma = 1$ bei CNDO/2 und INDO/2 (entsprechend $\beta_s = \beta_p = \beta_A$).

Für die Core-Orthogonalisierung im LNDO/S-Verfahren werden noch die Einzentrenüberlappungsintegrale der STOs der verschiedenen Schalen benötigt. Diese hängen nur von den Hauptquantenzahlen n_1, n_2 und den Exponenten ξ_1, ξ_2 der beteiligten STOs ab:

$$S_{n_1 n_2} = A/\xi, \qquad (2.2.14a)$$

$$A = m! / \{(2n_1)! \ (2n_2)!\}^{1/2}, \qquad (2.2.14b)$$

$$\xi = \{1/2 \ (\xi_1 + \xi_2)^{m+1}\} / \{\xi_1^{2n_1+1} + \xi_2^{2n_2+1}\}^{1/2}, \qquad (2.2.14c)$$

$$m = n_1 + n_2 . \qquad (2.2.14d)$$

Die zur Berechnung der Dipolmomente und Oszillatorenstärken in Einzentrenapproximation [9] benötigten Matrixelemente enthalten im LNDO/S-Verfahren ebenfalls inner-shell-Anteile. Für die Einzentrendipolintegrale von s- und p-STOs mit den Hauptquantenzahlen n_1, n_2 und den Exponenten ξ_1, ξ_2 gilt:

$$< n_1 s \, |\underline{r}_i| \, n_2 p_i > \; = \; A \, / \, (2 \sqrt{3} \, \xi) , \qquad (2.2.15a)$$

$$m \; = \; n_1 + n_2 + 1 . \qquad (2.2.15b)$$

Dabei kann i die Werte 1,2,3 annehmen (entsprechend r_i = x,y,z); A und ξ sind durch (2.2.14c,d) zusammen mit (2.2.15b) definiert.

2.2.3 Einzentrenabstoßungsintegrale

Die Einzentrenabstoßungsintegrale ergeben sich nach Integration über die winkelabhängigen Anteile der AOs als Summe von sogenannten Slater-Condon-Parametern (SCPs), i. e. Abstoßungsintegralen, die nur noch von der Radialfunktion abhängen. Für eine Valenzbasis aus s- und p-AOs gilt [6c,10]:

$$(ss,ss) \; = \; F^0_{ss} , \qquad (2.2.16a)$$

$$(ss,pp) \; = \; F^0_{sp} , \qquad (2.2.16b)$$

$$(pp,pp) \; = \; F^0_{pp} + (4/25) \, F^2_{pp} , \qquad (2.2.16c)$$

$$(pp,p'p') \; = \; F^0_{pp} - (2/25) \, F^2_{pp} \; ; \; p' \neq p , \qquad (2.2.16d)$$

$$(sp,sp) \; = \; G^1_{sp}/3 , \qquad (2.2.16e)$$

$$(pp',pp') \; = \; (3/25) \, F^2_{pp} \; ; \; p' \neq p . \qquad (2.2.16f)$$

Die Faktoren vor den SCPs sind dabei allein durch die Winkelfunktion bestimmt. In der CNDO-Approximation wird für alle Einzentrencoulombintegrale an einem Atom A ein gemeinsamer Wert $\gamma_{AA} = F^{0AA}_{ss}$ benutzt, während alle Einzentrenaustauschintegrale vernachlässigt werden.

Die verschiedenen semiempirischen Verfahren benutzen für die SCPs entweder wie CNDO/2 [9] oder INDO/2 [10] die für STOs berechneten "theoretischen" Werte oder wie CNDO/S, MINDO [14] und MNDO die an Atomspektren angepaßten "empirischen" Werte [9,15,16]. Diese empirischen Einzentren-

abstoßungsintegrale sind um einige eV kleiner als die theoretisch berechneten. Der Grund dafür ist, daß sich mit den verwendeten minimalen Basissätzen die Reorganisations- und Korrelationsdifferenzen der atomaren Zustände nicht beschreiben lassen. Bei der Berechnung von spektroskopischen Eigenschaften mit minimalen Basissätzen sollten also immer semiempirische Integralwerte verwendet werden.

Im LNDO/S-Verfahren haben wir die SCPs selbst als Parameter optimiert. Dabei wurden F^o_{ss} und F^o_{pp} als freie Parameter und F^o_{sp}, F^2_{pp}, G^1_{sp} als Funktionen von F^o_{ss}, F^o_{pp} angesetzt, um die Zahl freier Parameter nicht zu groß werden zu lassen. Der Zusammenhang zwischen F^o_{sp}, F^2_{pp}, G^1_{pp} und F^o_{ss}, F^o_{pp} ergibt sich aus den theoretischen Beziehungen für 2s,2p-STO-Integrale. Es gilt:

$$F^o_{\mu\mu} = 93\xi_\mu/256; \quad \mu = s, p, \tag{2.2.17a}$$
$$F^o_{sp} = (\xi_s/256)\{128 - (a^3/b^7)(5 + 10c + 12c^2 + 8c^3)\}, \tag{2.2.17b}$$
$$F^2_{pp} = 45\,\xi_p/256, \tag{2.2.17c}$$
$$G^1_{sp} = 185a^4\,\xi_p/(768b^9) \tag{2.2.17d}$$

mit $a = \xi_p/\xi_s$, $b = (1 + a)/2$, und $c = b/a$. (2.2.17e)

Setzt man die optimierten Werte von F^o_{ss}, F^o_{pp} in Gleichung (2.2.17a) ein, so erhält man Exponenten, die eingesetzt in (2.2.17b) bis (2.2.17e) die gesuchten Gleichungen für die fehlenden SCPs ergeben:

$$F^o_{sp} = (F^o_{ss}/93)\{128-(a^3/b^7)(5+10c + 12c^2 + 8c^3)\}, \tag{2.2.18a}$$
$$F^2_{pp} = 45\,F^o_{pp}/93, \tag{2.2.18b}$$
$$G^1_{sp} = 185\,a^4\,F^o_{pp}/(279\,b^9). \tag{2.2.18c}$$

Die so berechneten SCPs stimmen übrigens gut mit den empirischen Werten überein (vergleiche Tabelle 3.2). - Das gewählte Verfahren enthält zwei geringe Inkonsistenzen gegenüber früheren Annahmen: (1) wurden einfache STO-Beziehungen an Stelle komplizierterer COO-Gleichungen benutzt und (2) unterscheiden sich die aus (2.2.17a) erhältlichen Exponenten von den als Parametern optimierten. Allerdings führt die erste Approximation für 2s-AOs nur zu kleinen Abweichungen.

Die zweite Inkonsistenz ist eine direkte Folge der verwendeten semiempirischen Integralwerte, die keine explizite Funktion der Basis-AOs und damit ihrer Exponenten sind. Sie tritt in ähnlicher Weise auch für andere Parameter auf, auch wenn hier entsprechende Exponenten nicht definiert wurden. Ein anderer Satz von Exponenten ließe sich z. B. aus den optimierten U_{ss}- und U_{pp}-Werten berechnen. Es handelt sich hier also um keine spezielle Eigenschaft von LNDO/S.

2.2.4 Zweizentrenabstoßungsintegrale

Die verschiedenen semiempirischen Valenzelektronenverfahren unterscheiden sich stark bezüglich der Zahl und Art der Zweizentrenabstoßungsintegrale.

In der CNDO-, INDO-Approximation wird für alle Zweizentrencoulombintegrale zweier Atome A und B ein gemeinsamer Wert γ_{AB} eingesetzt. Alle anderen Integrale werden aus Gründen der Rotationsinvarianz und im Einklang mit der CNDO-Approximation vernachlässigt [8]. Die Zahl der Abstoßungsintegrale wird dadurch drastisch reduziert und ist nur noch $\approx n^2_{atoms}$ (n_{atoms} = Zahl der Atome). Allerdings wird diese Vereinfachung durch eine Verschlechterung der Ergebnisse erkauft, die auch durch eine optimale Parameterwahl nicht beseitigt werden kann. Durch die Mittelung der Elektronenabstoßung werden schon die Unterschiede zwischen den Fockmatrixelementen $F_{s_A s_B}$, $F_{s_A \sigma_B}$, $F_{\sigma_A s_B}$, $F_{\sigma_A \sigma_B}$, $F_{\pi_A \pi_B}$, $F_{\bar{\pi}_A \bar{\pi}_B}$ zweier Atome in einem lokalen Koordinatensystem falsch berechnet und die σ- und π-Bindung entsprechend falsch beschrieben.

In der NDDO-Approximation werden alle Abstoßungsintegrale des Typus $(\mu_A \nu_A, \lambda_B \sigma_B)$ berücksichtigt. Für zwei "schwere" Atome sind dann im lokalen Koordinatensystem 34 Integrale ungleich Null (16 Coulomb- und 18 Drei- und Vier-Orbitalintegrale). Von diesen sind aus Symmetriegründen 12 Integrale wertgleich mit anderen, so daß 22 Integrale berechnet werden müssen. Im molekularen Koordinatensystem resultieren daraus bis zu 100 Abstoßungsintegrale ungleich Null pro Atompaar.

Die Zahl der Integrale ist also ähnlich wie im CNDO-Verfahren nur $\approx n^2_{atoms}$, aber absolut ca. hundertmal größer.

In der LNDO-Approximation wurde ein Mittelweg zwischen CNDO und NDDO beschritten. Aus Gründen der Rotationsinvarianz werden, wie schon weiter oben erläutert, alle Integrale im lokalen System definiert. Es werden nur die 16 Coulombintegrale berücksichtigt, alle anderen Integrale werden vernachlässigt. Wegen der nötigen Gleichbehandlung der π- und $\bar{\pi}$-AOs im lokalen System müssen die Integrale $(\pi_A\pi_A,\pi_B\pi_B)'$, $(\pi_A\pi_A,\bar{\pi}_B\bar{\pi}_B)'$ $(\bar{\pi}_A\bar{\pi}_A,\pi_B\pi_B)'$, $(\bar{\pi}_A\bar{\pi}_A,\bar{\pi}_B\bar{\pi}_B)'$ gleich einem gemeinsamen Mittelwert gesetzt werden, den wir im folgenden ebenfalls mit $(\pi_A\pi_A,\pi_B\pi_B)'$ bezeichnen wollen. Die Mitteilung läßt sich durch die geringen Unterschiede dieser Integrale rechtfertigen ($\approx$ 0.1 eV für STOs). Von den 16 Coulombintegralen haben 9 voneinander verschiedene Werte. Bei der Transformation der Integrale vom lokalen ins molekulare System gemäß (2.2.10) entstehen dann auch bis zu 33 Abstoßungsintegrale des Typs $(\mu_A\nu_A,\lambda_B\sigma_B)$. Diese Integrale erhält man übrigens analog zu der Gleichung, mit der in der CNDO-Methode die MO-Abstoßungsintegrale (ij,kl) aus den AO-Coulombintegralen berechnet werden (vergl. Anhang A3, Gl. A3.2). Der Einschluß dieser so "erzeugten" Drei- und Vier-Orbital-Integrale sichert die Rotationsinvarianz des Verfahrens. - Für eine beliebige Lage im molekularen System können so bis zu 49 Integrale pro Atompaar ungleich Null sein. Diese Zahl verringert sich zu 25 bzw. 16, falls die Atome auf einer Ebene oder Achse liegen. Das ergibt gegenüber NDDO eine Ersparnis vom Faktor 2 bis 3. Es muß aber erwähnt werden, daß dieser Unterschied für die SCF-Rechnung nicht gravierend ist, da hier die Rechenzeit von der Diagonalisierung der Fockmatrix dominiert wird. Für die rechenzeitaufwendigere Transformation der AO-Integrale zu den MO-Integralen hingegen findet man tatsächlich die erwartete Ersparnis.

Im CNDO/2- und INDO/2-Verfahren werden für die verbleibenden Integrale wieder die für STOs berechneten Werte benutzt. Dies führt aber zu unrealistisch großen vertikalen Ionisierungspotentialen (VIPs) und ETEs. Bessere Ergebnisse

erhält man mit "empirischen" Integralformeln, die im allgemeinen absolut kleinere Werte ergeben. Im CNDO/S-Verfahren werden die Integrale nach der Mataga-Nishimoto-Gleichung [17] berechnet. Die verschiedenen MINDO-Varianten [14] benutzen alle die Klopman-Ohno-Gleichung [18]. Zur Berechnung der verschiedenen MNDO-Integrale macht man sich die Tatsache zunutze, daß die Zweizentrenabstoßungsintegrale für große Abstände R in Summen von klassischen Multipol-Multipol-Wechselwirkungen übergehen [19]. Die Multipole wiederum werden durch einfache Punktladungsmodelle repräsentiert und ihre Wechselwirkung unter Anwendung der Klopman -Ohno-Methode berechnet. Die Abstände zwischen den Punktladungen werden dabei so gewählt, daß für R=O bei gleichen Atomen die entsprechenden Einzentrenintegrale resultieren [11].

In dem von uns vorgeschlagenen LNDO-Verfahren werden die verschiedenen Coulombintegrale in Analogie zu dem in π-Elektronenrechnungen benutzten Uniformly Charged Sphere Model (UCSM [12,2]) durch die Wechselwirkung zwischen kugelförmigen homogenen Ladungsverteilungen berechnet (vergleiche Abbildung 1). Es folgt (in atomaren Einheiten) :

$$(s_A s_A, s_B s_B)' = 1/\rho_{s_A s_B}(r), \qquad (2.2.19a)$$

$$(s_A s_A, \sigma_B \sigma_B) = \frac{1}{2}\{1/\rho_{s_A\sigma_B}(|R+r_{\sigma_B}|) + 1/\rho_{s_A\sigma_B}(|R-r_{\sigma_B}|)\}, \qquad (2.2.19b)$$

$$(s_A s_A, \pi_B \pi_B)' = 1/\rho_{s_A\pi_B}\left(\left[R^2 + r^2_{\pi_B}\right]^{1/2}\right), \qquad (2.2.19c)$$

$$\begin{aligned}(\sigma_A\sigma_A, \sigma_B\sigma_B)' = \frac{1}{4}\{ & 1/\rho_{\sigma_A\sigma_B}(|R + r_{\sigma_A} + r_{\sigma_B}|) \qquad (2.2.19d)\\ & + 1/\rho_{\sigma_A\sigma_B}(|R + r_{\sigma_A} - r_{\sigma_B}|)\\ & + 1/\rho_{\sigma_A\sigma_B}(|R - r_{\sigma_A} + r_{\sigma_B}|)\\ & + 1/\rho_{\sigma_B\sigma_B}(|R - r_{\sigma_A} - r_{\sigma_B}|)\},\end{aligned}$$

$$(\sigma_A \sigma_A, \pi_B \pi_B)' = \frac{1}{2} \{ 1/\rho_{\sigma_A \pi_B} \left(\left[(R - r_{\sigma_A})^2 + r_{\pi_B}^2 \right]^{1/2} \right) \qquad (2.2.19e)$$

$$+ 1/\rho_{\sigma_A \pi_B} \left(\left[(R + r_{\sigma_A})^2 + r_{\pi_B}^2 \right]^{1/2} \right) \} ,$$

$$(\pi_A \pi_A, \pi_B \pi_B)' = \frac{1}{2} \{ 1/\rho_{\pi_A \pi_B} \left(\left[R^2 + (r_{\pi_A} - r_{\pi_B})^2 \right]^{1/2} \right) \qquad (2.2.19f)$$

$$+ 1/\rho_{\pi_A \pi_B} \left(\left[R^2 + (r_{\pi_A} + r_{\pi_B})^2 \right]^{1/2} \right) \} .$$

r_σ und r_π sind die Radien der den σ- und π-,$\bar{\pi}$-AOs zugeordneten homogenen kugelförmigen Ladungsverteilungen und werden in unserem Modell als zu optimierende Parameter gehandhabt. $\rho_{\alpha\beta}(r)$ ist eine Funktion von r, die noch parametrisch von den beteiligten AOs α und β abhängt.

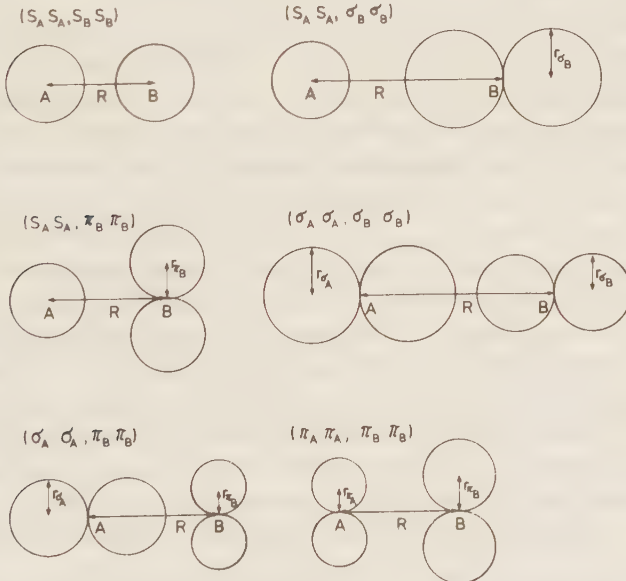


Abbildung 1 Coulombintegrale im lokalen Koordinatensystem nach dem erweiterten Uniformly Charged Sphere Model.

Im UCSM gilt $\rho_{\pi_A\pi_B}(R) = R$; für R = O gehen die Zweizentrenintegrale dann aber nicht in die entsprechenden Einzentrenintegrale über, sondern divergieren. Um dies zu vermeiden, werden die Integrale nur für $R > R_o$ ($R_o = 4r_\pi = 2.8$ Å für C-C-Bindungen [2]) nach (2.2.19f) berechnet, während sie in Bindungsnähe ($R \leq R_o$) durch ein Polynom zweiten Grades so angepaßt werden, daß für R=O im Falle gleicher Atome das Einzentrenintegral resultiert und für $R=R_o$ und $R=R_1$ ($R_1 = 3.7$ Å für C-C-Bindungen) die Ergebnisse der Gleichung (2.2.19f) reproduziert werden.

Wir haben einen anderen Ausweg gewählt und setzen für $\rho_{\alpha\beta}(R)$ eine empirische Funktion an, die auch in den Bereichen arbeitet, in denen die elektrostatischen Voraussetzungen des UCSM nicht erfüllt sind, und die speziell für R=O für korrekte Einzentrenintegrale sorgt:

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = r + \tfrac{1}{2}\{I_\alpha \exp(k_\alpha r) + I_\beta \exp(k_\beta r)\}^{-1}. \qquad (2.2.20)$$

Die Funktion $1/\rho_{\alpha\beta}$, die bei uns für das Integral $(s_A s_A, s_B s_B)'$ verwendet wird, ist als "Klondike-Formel" aus der Literatur bekannt [20]. Die "Klondike-Parameter" k_α, k_β können frei gewählt werden, mit der Einschränkung $k_\alpha, k_\beta \geq 0$, damit für $r \to \infty$ die Funktion $\rho_{\alpha\beta}(r) \to r$ ergibt. Für $k_\alpha = k_\beta = 0$ geht die Klondike-Formel in die Mataga-Nishimoto-Beziehung über. Mit zunehmender Größe der Klondike-Parameter liefert die Klondike-Formel Werte, die mehr den Mataga-Nishimoto-, Klopman-Ohno- oder STO-Integralen entsprechen [20]. Die Entscheidung zwischen den verschiedenen empirischen Formeln braucht also nicht vor der Parametrisierung getroffen zu werden, sondern erfolgt durch Optimierung der Klondike-Parameter. Wir ordnen dabei jedem Element einen k_s-Wert für das s-AO und einen gemeinsamen k_p-Wert für die p-AOs zu.

Die I-Parameter in (2.2.20) sind nicht frei wählbar, sondern werden so festgelegt, daß für R=O im homonuklearen Fall die benutzten Einzentrenintegrale (ss,ss), (ss,pp) und (pp,pp) resultieren. Dabei sind für jeden Typ von Coulombintegralen $(\alpha\alpha,\beta\beta)'$ im lokalen System individuelle $I_\alpha(\alpha,\beta)$, $I_\beta(\alpha,\beta)$ zu bestimmen.

In den folgenden Gleichungen steht α nur für ein p-AO (also σ,π oder $\bar{\pi}$). Es gilt:

$$I_s(s,s) = (ss,ss), \qquad (2.2.20a)$$

$$I_\alpha(s,\alpha) = 2/\{[(ss,pp)^{-1}-r_\alpha][\exp(k_s r_\alpha)((ss,ss)/(pp,pp)) + \exp(k_p r_\alpha)]\}, \qquad (2.2.20b)$$

$$I_s(s,\alpha) = I_\alpha(s,\alpha)((ss,ss)/(pp,pp)), \qquad (2.2.20c)$$

$$I_\alpha(\alpha,\alpha) = 2(pp,pp) - \{2r_\alpha + [I_\alpha(\alpha,\alpha)\exp(2k_p r_\alpha)]^{-1}\}^{-1}, \qquad (2.2.20d)$$

$$I_\alpha(\sigma,\pi) = \{\exp(k_p r_{\sigma\pi})\ [(pp,pp)^{-1} - r_{\sigma\pi}]\}^{-1}, \qquad (2.2.20e)$$

mit $r_{\sigma\pi} = (r_\sigma^2 + r_\pi^2)^{1/2}$.

Die Gleichung (2.2.20d) für $I_\alpha(\alpha,\alpha)$ kann dabei nur implizit angegeben werden und muß iterativ gelöst werden, wobei (pp,pp) als Startwert dient. - Der $I_s(s,\alpha)$-Wert für die 1s-Orbitale von H-Atomen kann nicht nach (2.2.20b) und (2.2.20c) berechnet werden, sondern ergibt sich folgendermaßen:

$$I_s(s,\alpha) = \exp(-k_s r_\alpha)\ \{2/A^{-1} - r_\alpha) - I_\alpha(s,\alpha)\ \exp(k_p r_\alpha)\},$$

$$A = \frac{1}{2}\ \{(ss,ss) + (pp,pp)\}.$$

Für $I_\alpha(s,\alpha)$ wird dabei der Wert gemäß (2.2.20b) eingesetzt.

2.3 Das CI-Verfahren

2.3.1 Einführung

Das Konfigurationswechselwirkungs (CI)-Verfahren ist von den allgemeinen Verfahren, die Wellenfunktion eines N-Elektronensystems unter Berücksichtigung der Coulombkorrelation zu erhalten, wohl das gebräuchlichste [6]. Nach dem Entwicklungssatz [21,22] ist es möglich, die Lösung der Schrödingergleichung eines N-Elektronensystems

$$\underline{H}\ |\Phi\rangle = E_\Phi\ |\Phi\rangle \qquad (2.3.1)$$

zu schreiben als Entwicklung in eine Basis aus Slaterdeterminanten $\{\ |X\rangle\ \}$

$$|\Phi\rangle = \sum_X C_{X\Phi}\ |X\rangle \qquad (2.3.2a)$$

("Konfigurationen"). Bei Annahme einer orthonormierten Basis $\{|X\rangle\}$ sind die Lösungen $|\Phi\rangle$, E_Φ gegeben durch

$$C^T\ H\ C = E \qquad (2.3.3)$$

(C: Matrix der Entwicklungskoeffizienten; C^T: die zu C transponierte Matrix; H: CI-Matrix mit den Elementen $H_{XX'} = \langle X|\underline{H}|X'\rangle$; E: Diagonalmatrix der Eigenwerte E_Φ).

Die Entwicklung (2.3.2a) läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$|\Phi\rangle = C_{o\Phi}\ |o\rangle + \sum_{X,\,^u_i} C_{(X,^u_i)\Phi}\ |X,^u_i\rangle + \sum_{X,\,^{uv}_{ij}} C_{(X,^{uv}_{ij})\Phi} |X,^{uv}_{ij}\rangle$$

$$+ \sum_{X,\,^{uvw}_{ijk}} C_{(X,^{uvw}_{ijk})\Phi}\ |X,^{uvw}_{ijk}\rangle + \ldots \qquad (2.3.2b)$$

Das erste Glied der Entwicklung (2.3.2b) ist die Konfiguration $|o\rangle$, deren MOs wir als besetzte MOs (gekennzeichnet durch i, j, k, l,...) bezeichnen wollen. Hier soll unter $|o\rangle$ immer eine closed-shell-Konfiguration verstanden werden. Obwohl an dieser Stelle auch andere Konfigurationen für $|o\rangle$ stehen könnten, stellt diese Festlegung von $|o\rangle$ für eine gerade Elektronenzahl N keine Einschränkung der Allgemeinheit dar, da beliebige $|\Phi\rangle$ mit diesem Formalismus beschrieben

werden können. Alle in $|o>$ nicht vorkommenden MOs nennen wir in Analogie zum SCF-Verfahren virtuelle Orbitale (VOs, gekennzeichnet durch u, v, w, x,...). Für die Basis aller MOs $\{\psi_a\}$ fordern wir Orthonormierung und Vollständigkeit. Dann ist auch die Basis aller Konfigurationen $\{|X>\}$, die aus den MOs $\{\psi_a\}$ aufgebaut werden können, orthonormiert und vollständig. Konfigurationen, in denen unter Beibehaltung der Spinfunktionen der MOs eine (zwei, drei, ...) besetzte Ortsfunktion(en) durch eine (zwei, drei ...) virutelle Ortsfunktion(en) ersetzt wurden, heißen einfach (doppelt, dreifach, ...) angeregte Konfigurationen. Die erste (zweite, dritte, ...) Summe in (2.3.2b) umfaßt also alle einfach (doppelt, dreifach, ...) angeregten Konfigurationen. Dabei steht das Symbol X für die Verteilung der Spinfunktionen auf die Ortsfunktionen. In dieser Arbeit wurden alle einfach, doppelt und dreifach angeregten Konfigurationen berücksichtigt. Sie werden im Anhang A1, Tabelle A1.1 definiert.

Durch eine Unitärtransformation kann man von der Basis $\{|X>\}$ in eine neue Basis $\{|S,K>\}$ übergehen

$$|S,K> = \sum_X c_{X(S,K)} |X> , \qquad (2.3.4)$$

so daß für jedes $|S,K>$ die Gleichung (in atomaren Einheiten)

$$\underline{S}^2 |S,K> = S(S+1) |S,K> \qquad (2.3.5)$$

erfüllt ist. Dabei ist $\underline{S}^2$ der Operator des Gesamtspins und die $|S,K>$ heißen entsprechend spin-adaptierte Konfigurationen. In der Entwicklung (2.3.4) kombinieren nur solche Determinanten $|X>$ zu den $|S,K>$, die den gleichen Eigenwert M_s des Spinkomponentenoperators $\underline{S}_z$ und gleiche Anregungsindices, d. h. gleiche Ortsfunktionen haben. Die Anregungsindices wurden in (2.3.4), wie auch wenn möglich im folgenden, aus Gründen der Übersicht fortgelassen. Wegen $[\underline{S}^2, \underline{H}] = 0$ zerfällt die CI-Matrix in Blöcke für jede Gesamtspinquantenzahl. Diese Arbeit beschränkt sich bei gerader Elektronenzahl N auf Singulett-($S=0$, $M_S=0$) und Triplett-($S=1$, $M_S=0$) Konfigurationen. Sie werden zusammen mit den Matrixelementen im Anhang A2 angegeben. Da die Quantenzahl S für die weiteren Betrachtungen belanglos ist, wird sie nicht angegeben.

Der Entwicklungssatz läßt sich für spin-adaptierte Konfigurationen ganz analog zu (2.3.2a) und (2.3.2b) formulieren:

$$|\Phi> = \sum_K C_{K\Phi} |K> \quad (2.3.6a)$$

$$= C_{o\Phi} |o> + \sum_{K,{u \atop i}} C_{(K,{u \atop i})\Phi} |K,{u \atop i}>$$

$$+ \sum_{K,{uv \atop ij}} C_{(K,{uv \atop ij})\Phi} |K,{uv \atop ij}> + \sum_{K,{uvw \atop ijk}} C_{(K,{uvw \atop ijk})\Phi} |K,{uvw \atop ijk}> + \ldots \quad (2.3.6b)$$

Die Gültigkeit des Entwicklungssatzes setzt die Vollständigkeit der Basis $\{\psi_a\}$ und damit auch eine unendlich dimensionierte Basis von Konfigurationen $\{|K>\}$ voraus. In der Praxis wird man es immer mit endlichen MO-Basen zu tun haben und damit auch mit einer endlichen Zahl von Konfigurationen. Aber auch diese Zahl von Konfigurationen ist im allgemeinen nicht exakt zu behandeln. Schon bei nur 10 besetzten MOs und 10 VOs resultieren 200 einfach, 14050 doppelt, 430200 dreifach, ... angeregte Determinanten. Der Übergang zu spin-adaptierten Konfigurationen reduziert diese auf 100 einfach, 5050 doppelt, 123300 dreifach, ... angeregte Singulettkonfigurationen. Die analogen Zahlen für Tripletts sind 100, 6975, 202500 ...
Bei hochsymmetrischen Molekülen, deren Symmetrieoperatoren $\underline{T}_i$ mit $\underline{H}$ kommutieren ($[\underline{H},\underline{T}_i]=0$), kann durch Faktorisierung der CI-Matrix die Zahl der Konfigurationen für jede irreduzible Darstellung bestenfalls noch um ca. eine Zehnerpotenz verringert werden.

Da die Diagonalisierung von Matrizen der Ordnung $p \gg 300$ unökonomisch wird, läßt sie sich nur näherungsweise durchführen. Zwei Auswege bieten sich an: (1) die Zahl der Konfigurationen wird so drastisch reduziert, daß die Gleichung (2.3.3) exakt gelöst werden kann oder (2) an Stelle der CI-Matrix H wird eine einfachere Matrix H' gesetzt, die eine wesentlich effizientere Lösung von (2.3.3) gestattet. Der erste Weg erfordert eine Selektionsprozedur, mit deren Hilfe die Konfigurationen ausgewählt werden, die den wesentlichen Anteil an der Entwicklung (2.3.6) haben. Der zweite Weg läßt sich auch als näherungsweise Diagonalisierung der

exakten Matrix auffassen, die mit auf der Störungstheorie aufbauenden Methoden durchgeführt wird. Die Anwendung der Störungstheorie impliziert aber ebenfalls, daß eine Lösung nullter Ordnung existiert, die die Wellenfunktion$|\Phi\rangle$ gut approximiert. Es liegt also nahe, beide Ansätze zu kombinieren und mit Hilfe einer Selektionsprozedur eine gute Wellenfunktion nullter Ordnung für die störungstheoretische Behandlung der restlichen Konfigurationen zur Verfügung zu stellen. Dies soll im weiteren gezeigt werden.

Nicht untersucht wurde der Einfluß der MO-Basis auf die Konvergenz der CI-Rechnung. Durch Optimierung der MOs für die CI-Rechnung, z. B. durch die Methode Iterativer Natürlicher Orbitale [23] oder die Verwendung von RHF-open-shell-Orbitalen[24] etc. können die oben genannten Methoden jedoch nicht ersetzt sondern nur verbessert werden. Da die MO-Optimierung darüber hinaus sehr rechenzeitaufwendig ist, wurden in dieser Arbeit immer closed-shell-SCF-MOs verwendet.

2.3.2 Die Unterteilung des Konfigurationenraumes

Ausgehend von einer endlichen, orthonormierten MO-Basis betrachten wir die endliche, orthonormierte Basis $\{|K\rangle\}$ aller möglichen (spin-adaptierten) Konfigurationen. Wir nehmen an, daß sich die CI-Matrix H all dieser Konfigurationen exakt diagonalisieren läßt. Bei der Analyse der Koeffizienten eines Vektors $|\Phi\rangle$ (Gl. 2.2.6) stellen wir fest, daß eine oder mehrere Konfigurationen ca. 80 % bis 90 % Anteil an der Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ haben. Diese Konfigurationen sollen mit $\{|M\rangle\}$bezeichnet werden (von englisch "main configurations"). Eine zweite, größere Gruppe von Konfigurationen $\{|S\rangle\}$mischt der Lösung $|\Phi\rangle$ zwar einzeln kaum, insgesamt aber doch nennenswert bei. Eine noch größere Gruppe $\{|R\rangle\}$ trägt zur Funktion $|\Phi\rangle$ nur noch wenig bei, während der überwiegende Teil der Konfigurationen $\{|N\rangle\}$ praktisch keinen Anteil an der Wellenfunktion hat. Da die Übergänge zwischen den Gruppen fließend sind, ist eine solche Einteilung des Konfigurationenraumes in die Teilräume $\mathbb{M}$, $\mathbb{S}$, $\mathbb{R}$, $\mathbb{N}$, die von den Konfigurationen $\{|M\rangle\}$, $\{|S\rangle\}$, $\{|R\rangle\}$, $\{|N\rangle\}$ aufgespannt werden, allerdings

immer mit einer gewissen Willkür belastet.

Da die CI-Matrix H wegen ihrer Größe im allgemeinen nicht exakt diagonalisiert werden kann, wollen wir als erste Approximation alle Konfigurationen $\{|N\rangle\}$ (von englisch "neglected configurations") vernachlässigen. In dieser Arbeit sollen all die Konfigurationen vernachlässigt werden, die sich von der (den) Hauptkonfiguration(en) $\{|M\rangle\}$ um mehr als Zweifachanregungen unterscheiden, d. h. für $\{|o\rangle\}$ höhere Anregungen als Zweifachanregungen, für einfach angeregte Hauptkonfigurationen höhere Anregungen als Dreifachanregungen. All diese Konfigurationen koppeln nicht direkt mit den Hauptkonfigurationen, d. h. alle $\langle M|\underline{H}|N\rangle = 0$. Zwar kann es auch unter den Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ und $\{|R\rangle\}$ solche mit $\langle M|\underline{H}|S\rangle = 0$ bzw. $\langle M|\underline{H}|R\rangle = 0$ geben, aber diese können doch durch starke Wechselwirkungen mit direkt koppelnden Konfigurationen (z. B. $|\langle M|\underline{H}|S\rangle| \gg 0$, $\langle M|\underline{H}|R\rangle = 0$, $|\langle S|\underline{H}|R\rangle| \gg 0$) den Hauptkonfigurationen indirekt beimischen, da sie sich energetisch naheliegen.

Da die verbleibende CI-Matrix für mehratomige Moleküle immer noch einige tausend Konfigurationen umfaßt, wird sie sich nicht exakt diagonalisieren lassen bzw. die Diagonalisierung sehr rechenzeitaufwendig werden. Es sollen deshalb als zweite Approximation neben den Hauptkonfigurationen $\{|M\rangle\}$ nur die Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ (von englisch "selected configurations") für eine exakt zu diagonalisierende CI-Matrix ausgewählt werden, während der Rest $\{|R\rangle\}$ (von englisch "remaining configurations") störungstheoretisch behandelt wird.

2.2.3 Die Selektionsprozedur

Im weiteren soll die Selektion der Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ erläutert werden. Zunächst muß ein Satz von Hauptkonfigurationen spezifiert werden. Für den Grundzustand wird man die closed-shell-Determinante $|o\rangle$ und eventuell noch zweifach angeregte Konfigurationen auswählen. Für angeregte Zustände wird man eine oder mehrere einfach angeregte Konfigurationen nehmen.

Zunächst wird die CI-Matrix H_M mit den Elementen $\langle M|\underline{H}|M'\rangle$ diagonalisiert. Wir erhalten so einen Satz von Vektoren $\{|M_v\rangle\}$, die wir Selektionsvektoren nennen wollen

$$|M_v\rangle = \sum_M C_{MM_v} |M\rangle . \qquad (2.3.7)$$

Eine der Konfigurationen $|K\rangle$, die nicht zu $\mathbb{M}$ oder $\mathbb{N}$ gehört, soll dann selektiert werden,

1) wenn ihr aus der Rayleigh-Schrödinger (RS)-Störungstheorie zweiter Ordnung [6)] abgeleiteter Beitrag zur Energieerniedrigung eines der Selektionsvektoren $|M_v\rangle$ betragsmäßig mindestens so groß wie ein Selektionsparameter (Threshold) T ist

$$|\Delta E_{M_v}| = |\langle M_v|\underline{H}|K\rangle|^2 / |E_{M_v} - E_K| \geq T, \qquad (2.3.8a)$$

oder

2) wenn die Konfiguration $|K\rangle$ energetisch tiefer liegt als ein Selektionsvektor und die Energiedifferenz kleiner als ein zweiter Parameter G ist

$$0 < (E_{M_v} - E_K) < G . \qquad (2.3.8b)$$

Entartete Konfigurationen werden dann selektiert, wenn eine von ihnen einer der obigen Bedingungen genügt.

Während mit Hilfe des ersten Tests (2.3.8a) die wichtigen Beiträge zur Wellenfunktion gesucht werden, sollen durch die zweite Bedingung (2.3.8b) all die Konfigurationen ermittelt werden, von denen erwartet wird, daß ihre Energienenner für die folgende Brillouin-Wigner (BW)-Störungsrechnung [6a)] absolut zu klein werden. Durch die CI-Rechnung und die BW-Störungsrechnung werden betragsmäßig nur die Energienenner der Konfigurationen kleiner, die energetisch unterhalb der Selektionsvektoren liegen, während die Nenner der darüberliegenden Konfigurationen größer werden.

Im Falle mehrerer Hauptkonfigurationen reicht es oft aus, die Selektionskriterien (2.3.8a,b) nicht auf alle, sondern

nur auf einige wenige Selektionsvektoren anzuwenden. Dies soll mit dem Symbol mMsS ausgedrückt werden, wobei m die Zahl der Hauptkonfigurationen und s die Zahl der Selektionsvektoren bezeichnet. Dies führt zu kleineren Dimensionen von $\mathbb{S}$ verglichen mit der vollen Selektion. Die in $\mathbb{S}$ fehlenden Konfigurationen sind dann ein Teil von $\mathbb{R}$ und tragen über die Störungsrechnung wieder zur Zustandsenergie bei. Dies macht den Unterschied beider Verfahrensweisen gering.

Selektionsprozeduren, die das Kriterium (2.3.8a) anwenden, sind seit langem in der Literatur bekannt [25,26]. Der Übergang von der Basis $\{|M\rangle\}$ in die Basis $\{|M_v\rangle\}$, durch den Effekte höherer Ordnung bei der Selektion berücksichtigt werden, ist in Ref. 27) vorgeschlagen worden. In einer anderen Arbeit wird $|\Delta E_{M_v}|$ durch die zeitaufwendigere Diagonalisierung der CI-Matrix der Konfigurationen $\{|M\rangle\}$ plus der zu testenden Konfiguration $|K\rangle$ berechnet [24]. In Ref. 26) wird zusätzlich ein Koeffizienten-Kriterium

$$|C_{KM_v}| = |\langle M_v | \underline{H} | K \rangle| / |E_{M_v} - E_K| \geqslant T' \quad (2.3.9)$$

angewandt. Im Falle einer Hauptkonfiguration sind alle beschriebenen Selektionsprozeduren äquivalent. Auch iterative Selektionsprozeduren sind vorgeschlagen worden [27,28]: ausgehend von einem ersten Satz $\{|M\rangle\}$ werden die $\{|S\rangle\}$ selektiert, entweder gemäß (2.3.8) [27] oder nach (2.3.9) [28]. Dabei wird das Selektionskriterium in Ref. 28) nur auf eine, in Ref. 27) auf alle Hauptkonfigurationen angewandt. In der nächsten Iteration werden die $\{|S\rangle\}$ dann die Hauptkonfigurationen etc. bis die CI-Energie für die zu approximierende Funktion auf einen bestimmten Wert hin konvergiert ist.

In dieser Arbeit ist auf den zusätzlichen Aufwand einer iterativen Prozedur verzichtet worden. Der Unterschied zu einer nicht-iterativen Selektion ist nicht groß, wenn die Zahl der selektierten Konfigurationen genügend groß gewählt wird. Ferner werden die nicht-selektierten Konfigurationen $\{|R\rangle\}$ ja noch durch die anschließende Störungsrechnung berücksichtigt.

2.3.4 Die Formulierung des Störoperators

Nach der Selektion liegt die endliche Basis $\{|S>\}$ vor. Da die Unterscheidung zwischen den Hauptkonfigurationen und den selektierten Konfigurationen für die weitere Betrachtung belanglos ist, wollen wir sie im folgenden fallenlassen und die $\{|M>\}$ als einen Teil der Basis der $\{|S>\}$ auffassen, die gemeinsam den Raum $\mathbb{S}$ aufspannen. Die Diagonalisierung der CI-Matrix H_S mit den Elementen $<S|\underline{H}|S'>$ liefert die Approximation nullter Ordnung $|\Phi^{(o)}>$, $E_\Phi^{(o)}$ für die Wellenfunktion $|\Phi>$ mit der Energie E_Φ. Es gilt

$$|\Phi^{(o)}> \; = \; \sum_S c_{S\Phi}(o) \, |S> \; . \qquad (2.3.10)$$

Um die weitere Rechnung im Rahmen der Störungstheorie formulieren zu können, gehen wir zu einer anderen Schreibweise für den Hamiltonoperator $\underline{H}$ über. Für eine vollständige, orthonormierte Basis von Konfigurationen $\{|K>\}$ gilt die Identität

$$\underline{H} \; = \; \sum_K \sum_{K'} |K> <K| \, \underline{H} \, |K'> <K'| \qquad (2.3.11a)$$

$$= \; \sum_K \sum_{K'} \underline{O}_K \, \underline{H} \, \underline{O}_{K'} \qquad (2.3.11b)$$

wobei die $\underline{O}_K = |K> <K|$ Projektionsoperatoren sind [6]. Gehen wir nun zu einer endlichen Basis $\{|\tilde{K}>\}$ über, so setzen wir an die Stelle des exakten Hamiltonoperators $\underline{H}$ einen approximierten Operator $\underline{\tilde{H}}$. Mit diesem Konzept können wir den in der CI-Rechnung mit der endlichen Basis $\{|S>\}$ verwendeten Operator sofort hinschreiben

$$\underline{H}_o \; = \; \sum_S \sum_{S'} \underline{O}_S \underline{H} \, \underline{O}_{S'} \; + \; \sum_R \sum_{R'} \underline{O}_R \underline{H} \, \underline{O}_{R'} \; \delta_{E_R E_{R'}} . \; (2.3.12)$$

Dabei umfassen die Summationsindices S, S' alle Konfigurationen im Unterraum $\mathbb{S}$; R, R' die in $\mathbb{R}$. Die Konfigurationen in $\mathbb{N}$ werden vernachlässigt. Die Eigenfunktionen dieses Operators sind in $\mathbb{S}$ (erste Summe) die Approximationen nullter Ordnung $\{|\Phi^{(o)}>\}$ für die wahren Wellenfunktionen $\{|\Phi>\}$ und in $\mathbb{R}$ (zweite Summe) die Funktionen $\{|R^{(o)}>\}$. Die zugehörigen Eigenwerte sind $E_\Phi^{(o)}$ bzw. $E_R^{(o)}$. Im Falle nicht ent-

arteter Konfigurationen $|R>$ sind diese identisch mit den $|R^{(o)}>$ und die Energie E_R ist gleich dem Eigenwert $E_R^{(o)}$. Im Falle eines Satzes entarteter Konfigurationen $\{|R_d>\}$ werden die $\{|R^{(o)}>\}$ als Linearkombinationen angesetzt. Dies wird durch das Kronecker-Symbol in der zweiten Summe geregelt, das zwei Funktionen hat: (a) für R=R' gilt immer $\delta_{E_R E_{R'}} = 1$, d. h. alle Diagonalelemente werden berücksichtigt; (b) für $R \neq R'$ werden die Wechselwirkungen zwischen entarteten Konfigurationen $\{|R_d>\}$ eingeschlossen. Alle Entartungen müssen vor der Störungsrechnung durch Diagonalisierung der Teilmatrizen bezüglich der $\{|R_d>\}$ beseitigt werden, wobei man die Vektoren

$$|R_v> = \sum_{R_d} c_{R_d R_v} |R_d> \qquad (2.3.13)$$

mit der Energie $E_{R_v} = <R_v|\underline{H}|R_v>$ erhält. Die Lösungen nullter Ordnung $|R^{(o)}>$ im Falle entarteter Konfigurationen sind also die Vektoren $|R_v>$ mit den Eigenwerten $E_R^{(o)} = E_{R_v}$. Damit ist gesichert, daß in beliebigen Ordnungen der Störungstheorie keine Divergenzen durch verschwindende Energiedifferenzen in den Nennern auftreten.

Der Störoperator $\underline{H}'$ berücksichtigt die Kopplung der Konfigurationen $\{|R>\}$ unter sich und mit den selektierten Konfigurationen $\{|S>\}$

$$\underline{H}' = \sum_R \sum_{R'} \underline{O}_R \underline{H} \underline{O}_{R'} (1 - \delta_{E_R E_{R'}}) + \sum_R \sum_S (\underline{O}_R \underline{H} \underline{O}_S + \underline{O}_S \underline{H} \underline{O}_R). \qquad (2.3.14)$$

Der Faktor $(1 - \delta_{E_R E_{R'}})$ in der ersten Summe verhindert die Summation über die Anteile von R, die schon in (2.3.12) mitgezählt wurden.

Diese rein formale Unterteilung des Operators (2.3.11) kann man folgendermaßen physikalisch interpretieren. Die Spin-MOs $\{\psi_a\}$ seien Eigenfunktionen eines Hamiltonoperators $\underline{f}$

$$\underline{f}\ \psi_a = \varepsilon_a\ \psi_a . \qquad (2.3.15)$$

$\underline{f}$ kann z. B. der Fockoperator sein [6]. Aus $\underline{f}$ läßt sich der Operator $\underline{F}$ aufbauen

$$\underline{F} = \sum_{l} \underline{f}_l \qquad (2.3.16)$$

wobei l für die Orts- und Spinkoordinaten des l-ten Elektrons steht. Dann sind alle aus den $\{\psi_a\}$ erzeugten Slaterdeterminanten und damit alle spinadaptierten Konfigurationen Eigenfunktionen von $\underline{F}$. Es gilt:

$$\underline{F}\,|K\rangle = (\sum_{l} \underline{f}_l)\,|K\rangle = (\sum_{i} \varepsilon_i)\,|K\rangle . \qquad (2.3.17)$$

Der Eigenwert von $|K\rangle$ bezüglich $\underline{F}$ ist also die Summe der Energien ε_i der in $|K\rangle$ besetzten Orbitale, nicht aber der Erwartungswert $E_K = \langle K|\underline{H}|K\rangle$ (falls $|K\rangle = |o\rangle$, ist E_K die Energie der Grundzustandsdeterminante, falls $|K\rangle \neq |o\rangle$, ist E_K ein CI-Diagonalelement).

Die Abweichung $\underline{V}$ ("Fluktuationspotential" [30])des exakten Operators $\underline{H}$ gegenüber der Einelektronennäherung $\underline{F}$ berücksichtigt die Korrelation der Elektronen

$$\underline{H} = \underline{F} + \underline{V} . \qquad (2.3.18a)$$

Da wir alle Konfigurationen in $\mathbb{N}$ vernachlässigen, müssen wir Gleichung (2.3.18a) modifizieren

$$\underline{\tilde{H}} = \underline{F} + \underline{\tilde{V}} , \qquad (2.3.18b)$$

$$\underline{\tilde{V}} = \underline{V} - \sum_{N} \sum_{N'} \underline{O}_N \underline{V} \underline{O}_{N'} . \qquad (2.3.18c)$$

$\underline{\tilde{H}}$ ist also nur eine Näherung für $\underline{H}$. Es liegt nahe, $\underline{\tilde{V}}$ als Störoperator $\underline{H}'$ aufzufassen und für den ungestörten Operator $\underline{H}_o = \underline{F}$ zu setzen. Dieser Ansatz ist seit langem aus der Literatur bekannt [31, 32, 25b]. Die Diagonalelemente $V_{KK} = \langle K|\underline{\tilde{V}}|K\rangle$, wobei $|K\rangle$ zu den Konfigurationen in $\mathbb{S}$ oder $\mathbb{R}$ gehören soll, ergeben als Störung erster Ordnung die Erwartungswerte

$$E_K = \langle K|\underline{H}|K\rangle = \langle K|\underline{F}|K\rangle + \langle K|\underline{\tilde{V}}|K\rangle \qquad (2.3.19a)$$

$$= \sum_{i} \varepsilon_i + \tilde{V}_{KK} . \qquad (2.3.19b)$$

Die $\tilde{V}_{KK}$ sind nun keineswegs klein. Dies führt dazu, die $\tilde{V}_{KK}$ in $\underline{H}_o$ einzuschließen. Wir schreiben :

$$\underline{H}_o = \underline{F} + \underline{V}_o , \qquad (2.3.20a)$$

$$\underline{H}' = \underline{\tilde{V}} - \underline{V}_o , \qquad (2.3.20b)$$

$$\underline{V}_o = \sum_K \underline{O}_K \underline{V} \underline{O}_K . \qquad (2.3.21)$$

Auch dieser Ansatz ist häufig verwendet worden [33-37,26]. Der Operator $\underline{H}_o$ ist jetzt nicht mehr separierbar, da er neben $\underline{F}$ jetzt Anteile von $\underline{V}$ enthält. Dafür sind alle Diagonalelemente von $\underline{H}'$ null, d. h. es gibt keinen Beitrag in der ersten Ordnung mehr.

Allerdings konvergieren die mit diesen Operatoren durchgeführten Störungsrechnungen schlecht [38]. $\underline{H}'$ erfüllt offenbar die Voraussetzungen der Störungsrechnung nicht, "klein" zu sein, d. h. durch Konfigurationswechselwirkung werden die ungestörten Funktionen | K> so stark gemischt, daß sie keine guten Approximationen nullter Ordnung für die Störungsentwicklung darstellen. Man muß also die CI-Matrix dieser stark wechselwirkenden Konfigurationen vor der Störungsentwicklung diagonalisieren. Da hier eine gewisse Ähnlichkeit zum Vorgehen bei entarteten Konfigurationen vorliegt, sprechen manche Autoren auch von "Quasi-Entartung"[28,38]. Dieser Ausdruck ist aber insofern irreführend, als die starke Mischung der Konfigurationen im allgemeinen nicht eine Folge geringer Energiedifferenzen ist, sondern von großen Nichtdiagonalelementen herrührt.

Diese Uberlegungen führen, bei Gültigkeit von (2.3.20a) und (2.3.20b), zu folgendem Ansatz für $\underline{V}_o$, durch den die starken Wechselwirkungen bereits in $\underline{H}_o$ berücksichtigt sind

$$\underline{V}_o = \sum_S \sum_{S'} \underline{O}_S \underline{V} \underline{O}_{S'} + \sum_R \sum_{R'} \underline{O}_R \underline{V} \underline{O}_{R'} \delta_{E_R E_{R'}} . \qquad (2.3.22)$$

Wir haben hierbei wieder die oben beschriebene Unterteilung des Konfigurationenraumes in die Teilräume $\mathbb{S}$, $\mathbb{R}$, $\mathbb{N}$ benutzt. Die Diagonalelemente von $\underline{H}_o$ enthalten also, wie bereits in

(2.3.20a,b), (2.3.21), die Orbitalenergien ε_i und die Korrekturen $\tilde{V}_{KK}$ zu den CI-Diagonalelementen. Die Nichtdiagonalelemente von $\underline{H}_o$ sind reine Korrelationsbeiträge, d. h. $< S \,|\, \underline{H} \,|\, S' > \; = \; < S \,|\, \underline{V} \,|\, S' >$. Außerhalb von $\mathbb{S}$ umfaßt $\underline{H}_o$ nur Diagonalelemente (außer im Entartungsfall). Die Matrixelemente von $\underline{H}'$ sind nur außerhalb $\mathbb{S}$ ungleich null; speziell alle Diagonalelemente verschwinden. $\underline{H}'$ enthält nur Anteile von $\underline{V}$, keine von $\underline{F}$.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Operatoren (2.3.12), (2.3.14) und (2.3.20a,b) mit (2.3.22) in gleicher Weise auf die Konfigurationen in $\mathbb{S}$ und $\mathbb{R}$ wirken. Die erste Aufteilung kommt aber ohne die explizite Angabe eines Operators $\underline{f}$ aus, der in der Basis $\{\psi_a\}$ diagonal ist. Sie gilt immer, wenn die Störung $\underline{H}'$ klein gegen $\underline{H}_o$ ist, was sich numerisch zeigen läßt.

Aus der Literatur sind mehrere Ansätze für $\underline{H}_o$ und $\underline{H}'$ in CI-Rechnungen bekannt. Wir wollen jedoch erst auf die weiteren Einzelheiten des hier verwendeten Verfahrens eingehen und anschließend die in der Literatur benutzten Ansätze und die darauf aufbauenden Rechenverfahren diskutieren.

3.2.5 Die Störungsrechnung

Eine exakte Diagonalisierung der CI-Matrix des Operators $\underline{\tilde{H}} = \underline{H}_o + \underline{H}'$ bezüglich der endlichen Basen $\{|\, S >\}$, $\{|\, R >\}$ bzw. äquivalent dazu $\{\,|\Phi^{(o)}>\}$, $\{|R>\}$ ergibt die Eigenfunktion $|\tilde{\Phi}>$ mit dem Eigenwert $E_{\tilde{\Phi}}$

$$|\tilde{\Phi}> \;=\; \sum_S C_{S\tilde{\Phi}} \,|\, S > \;+\; \sum_R C_{R\tilde{\Phi}} \,|\, R > \qquad (2.3.23a)$$

$$= \sum_{\Phi^{(o)}} C_{\Phi^{(o)}\tilde{\Phi}} |\Phi^{(o)}> \;+\; \sum_R C_{R\tilde{\Phi}} \,|\, R > . \qquad (2.3.23b)$$

Da die Basis $\{|R>\}$ einige tausend Konfigurationen umfassen kann, ist die Diagonalisierung der zu $\underline{\tilde{H}}$ gehörenden CI-Matrix $\tilde{H}$ entweder mit heutigen Computern unmöglich oder doch sehr zeitaufwendig.

An die Stelle der Matrix $\tilde{H}$ soll daher als weitere Approximation die Matrix $H^{(2)}$ gesetzt werden. $H^{(2)}$ enthält alle zu $\underline{H}^o$ gehörenden Matrixelemente, von $\underline{H}'$ aber nur die Matrixelemente

$$<\phi^{(o)}|\underline{H}'|R^{(o)}> \;=\; \sum_S C_{S\phi^{(o)}}<S|\underline{H}'|R^{(o)}> \quad (2.3.24)$$

für eine gesuchte Lösung $|\phi>$ bzw. $|\tilde{\phi}>$. Dies sind gerade die Matrixelemente, die in der Störungstheorie zweiter Ordnung auftreten [6)]. Wir wollen hier die BW-Störungstheorie [6a,39)] benutzen, in der die Wellenfunktion nach der Basis der Eigenfunktionen von $\underline{H}_o$ entwickelt wird, in unserem Falle also $|\phi>$ nach den $\{|\phi^{(o)}>\}$ in $\mathbb{S}$ und nach den $\{|R^{(o)}>\}$ in $\mathbb{R}$. Die Matrix $H^{(2)}$ läßt sich mit der BW-Störungstheorie zweiter Ordnung sehr effektiv diagonalisieren. Dies führt auf eine implizite Gleichung für die Energie $E_\phi^{(2)}$

$$E_\phi^{(2)} = E_\phi^{(o)} + \sum_{R^{(o)}} |<\phi^{(o)}|\underline{H}'|R^{(o)}>|^2/(E_\phi^{(2)}-E_R^{(o)}) \; . \quad (2.3.25)$$

Die Gleichung (2.3.25) kann nur iterativ gelöst werden. Als Startnäherung $E^{(2)}_{\phi,o}$ für $E_\phi^{(2)}$ dient die Lösung $E_\phi^{(o)}$ aus der Diagonalisierung der Matrix H_S. Wir nehmen an, $E_\phi^{(2)}$ gehöre zum tiefsten Zustand einer Symmetrie. Dann sind die Energiedifferenzen $(E_\phi^{(o)} - E_R^{(o)})$ systematisch absolut kleiner als $(E_\phi^{(2)} - E_R^{(o)})$ (es gilt $E_\phi^{(2)} < E_\phi^{(o)} < E_R^{(o)}$) und der erste Wert $E^{(2)}_{\phi,1}$ wird eine zu "gute" Näherung für $E_\phi^{(2)}$ sein, d. h. $E^{(2)}_{\phi,1} < E_\phi^{(2)}$. Wir merken an, daß $E^{(2)}_{\phi,1}$ identisch ist mit dem von der RS-Störungstheorie zweiter Ordnung gelieferten Wert. Dieser Fehler wird in der BW-Störungstheorie durch Wiedereinsetzen von $E^{(2)}_{\phi,1}$ in (2.3.25) korrigiert. Der neue Wert $E^{(2)}_{\phi,2}$ liegt dann über $E_\phi^{(2)}$. Die weiteren Werte $E^{(2)}_{\phi,i}$ schachteln $E_\phi^{(2)}$ ein. $E_\phi^{(2)}$ kann also mit beliebiger Genauigkeit berechnet werden. Die Konvergenz erfolgt sehr schnell (ca. 3-10 Iterationen für $|E^{(2)}_{\phi,i+1}-E^{(2)}_{\phi,i}|<10^{-8}$a.u.). Die (renormierten) Funktionen $|\phi^{(1)}>$ ergeben sich zu :

$$|\Phi^{(1)}\rangle = N \{ \sum_S C_{S\Phi}(o)|S\rangle + \sum_{R^{(o)}} C_{R(o)\Phi}(1) \; |R^{(o)}\rangle \} \quad (2.3.26a)$$

$$= N \{ |\Phi^{(o)}\rangle \qquad + \sum_{R(o)} C_{R(o)\Phi}(1) \; |R^{(o)}\rangle \}, \quad (2.3.26b)$$

$$\text{mit} \quad C_{R(o)\Phi}(1) = \langle \Phi^{(o)} \; |\underline{H}'|R^{(o)}\rangle / (E_\Phi^{(2)} - E_R^{(o)}) \quad (2.3.26c)$$

$$N = (1 + \sum_{R(o)} |C_{R(o)\Phi}(1)|^2)^{-1/2} . \quad (2.3.26d)$$

Nach der Beschreibung des von uns angewandten Verfahrens wollen wir es mit den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Anwendungen der Störungstheorie für CI-Wellenfunktionen vergleichen [40,41,28]. Zuerst werden wir die diesen Arbeiten zugrundeliegenden Ansätze für die Operatoren $\underline{H}_o$ und $\underline{H}'$ diskutieren.

Die in Ref. 40) über ihre Matrixelemente definierten Operatoren sind unseren sehr ähnlich. In unserer Notation wurde für $\underline{H}_o$ (2.3.12) und für $\underline{H}'$ (2.3.14) gesetzt, allerdings ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen entarteten Restkonfigurationen. Die Störungsrechnung wurde im Rahmen der BW-Theorie zweiter Ordnung durchgeführt.

In Ref. 41) wurde eine Aufteilung nach (2.3.20a,b) vorgenommen. Für $\underline{V}_o$ wurde hingegen $\sum_S \sum_{S'} \underline{O}_S \underline{V} \underline{O}_{S'}$ gesetzt. Während $\underline{H}_o$ dann im Unterraum $\mathbb{S}$ die gleichen Eigenfunktionen $|\Phi^{(o)}\rangle$ und Eigenwerte $E_\Phi^{(o)}$ hat wie bei unserer Wahl des ungestörten Operators, sind in $\mathbb{R}$ zwar die Eigenfunktionen, abgesehen vom Entartungsfall, ebenfalls wie bei uns die Restkonfigurationen $\{|R^{(o)}\rangle\}$, die zugehörigen Eigenwerte $E_R^{(o)}$ hingegen sind die Summen der Energien der in $|R\rangle$ besetzten Orbitale (vergleiche (2.3.17)). Die Energieerwartungswerte E_R ergeben sich nach (2.3.19a,b) aus $E_R^{(o)}$ und den zugehörigen Störungskorrekturen erster Ordnung. Dadurch werden die Energienenner in der Störungsrechnung zweiter Ordnung systematisch absolut größer als bei unserer Wahl von $\underline{H}_o$, d. h. die Energiestabilisierung wird kleiner.

Da das Ziel unserer Störungsrechnung eine möglichst gute Annäherung an den durch exakte Diagonalisierung der CI-Matrix $\tilde{H}$ gewonnenen Eigenwert $E_{\tilde{\Phi}}$ ist und die Veränderung der Diagonalelemente von $\tilde{H}$ einen drastischen Eingriff darstellt, halten wir diesen Ansatz für nicht brauchbar. Leider liegen keine numerischen Ergebnisse vor.

In anderen Arbeiten [28,38] wird der ungestörte Operator außerhalb $\mathbb{S}$ durch $\underline{H}_o | R \rangle = E_R | R \rangle$ festgelegt und ist äquivalent mit unserer Definition für den nicht entarteten Fall. Im Unterraum $\mathbb{S}$ hat $\underline{H}_o$ ebenfalls die CI-Wellenfunktion $| \Phi^{(o)} \rangle$ als Eigenfunktion, ihr wird aber der "Schwerpunkt"-Eigenwert $E^{(o)}_{\Phi,SP}$ gemäß

$$\underline{H}_o \, |\Phi^{(o)} \rangle = E^{(o)}_{\Phi,SP} \, |\Phi^{(o)} \rangle \qquad (2.3.27a)$$

$$\text{mit} \quad E^{(o)}_{\Phi,SP} = \sum_S | C_{S\Phi}(o)|^2 \, E_S \qquad (2.3.27b)$$

zugeordnet. $E^{(o)}_{\Phi,SP}$ unterscheidet sich von $E^{(o)}_{\Phi,CI}$ (unserer Wahl für $E_\Phi^{(o)}$). Es gilt:

$$E^{(o)}_{\Phi,CI} = E^{(o)}_{\Phi,SP} + \sum_{S \neq} \sum_{S'} C_{S\Phi}(o) C_{S'\Phi}(o) \langle S|\underline{H}_o|S' \rangle. \qquad (2.3.27c)$$

Diese Korrektur wird, analog zum Entartungsfall, als Störungsbeitrag erster Ordnung interpretiert. Begründet wurde diese Wahl für $E^{(o)}_\Phi$ mit Überlegungen, nach denen bei sehr großen Systemen - hergeleitet wurde dies an einem System von zwei benachbarten H_2-Molekülen und beliebig vielen sehr weit entfernten H_2-Molekülen - eine Anwendung von Störungstechniken ohne diesen "Schwerpunkt"-Eigenwert zu negativen Anregungsenergien führen kann. Diese Überlegungen sind aber für spektroskopische Anregungsenergien irrelevant. Falls nämlich für jeden Zustand eines Atoms oder Moleküls die CI-Wellenfunktion eine gute Approximation nullter Ordnung und die Störung wirklich klein ist, sichert eine gute Konvergenz für jeden einzelnen Zustand gleichzeitig gute Anregungsenergien. Dies aber ist durch Verwendung des "Schwerpunkts"-Eigenwerts in allen Energienennern der RS-Störungstheorie zweiter Ordnung nicht gewährleistet. Da für energietiefe Zustände $E^{(o)}_{\Phi,SP} > E^{(o)}_{\Phi,CI}$ gilt, erwarten wir, auch wegen der Anwendung der RS-Störungstheorie [39], systematisch zu große Störungs-

korrekturen.

Die Intention dieser Arbeit ("CIPSI, configuration interaction by iterative selected perturbations"[28,38]) ist allerdings der unseren sehr ähnlich: die Approximation nullter Ordnung wird durch ein Selektionsverfahren ermittelt, während der Einfluß der schwächeren Wechselwirkungen über die Störungstheorie berücksichtigt wird. In Ref. 40) hingegen, einer Untersuchung über den Grundzustand von BH_3, umfaßte das ungestörte Problem alle Einfach- und Zweifachanregungen, während die Drei- und Vierfachanregungen mit Hilfe der BW-Störungstheorie zweiter Ordnung eingeschlossen wurden. Auf größere Probleme ist dieses Verfahren aber wegen des erheblichen Aufwands nicht zu übertragen.

Abschließend sollen der Vollständigkeit halber noch Arbeiten erwähnt werden, in denen das Matrix-Unterteilungsverfahren ("matrix partitioning technique" [42]) zusammen mit störungstheoretischen Approximationen auf große CI-Probleme angewendet wurde [40,43]. - Ein weiterer Weg zur Diagonalisierung sehr großer CI-Matrizen stellt die "direkte CI-Methode" [44] und darauf aufbauende Näherungen [45] dar, bei der ohne den Umweg über die CI-Matrix die CI-Koeffizienten direkt aus den Ein- und Zweielektronenintegralen über die Basis-MOs gewonnen werden. Diese Methode scheint aber wegen ihrer überaus komplizierten Form auf solche Zustände beschränkt zu sein, deren Hauptkonfiguration sich durch eine Determinante beschreiben läßt [44c] (bisher: Singulett-Grundzustände und einfach angeregte Tripletts).

Zum Abschluß dieses Abschnitts wollen wir noch einige Überlegungen über die Vorteile und Nachteile unseres Verfahrens anstellen, die unabhängig von der Wahl der Basissätze $\{|M\rangle\}$, $\{|S\rangle\}$, $\{|R\rangle\}$ und $\{|N\rangle\}$ gelten.

Der Hauptvorteil ist, daß auch sehr große Konfigurationenräume bei vertretbarem Rechenzeitaufwand in die Rechnung einbezogen werden können. Die vielen $|R\rangle$ - Konfigurationen, die einzeln kaum einen Beitrag zur Gesamtenergie und Wellenfunktion leisten, sondern nur durch ihre große Zahl wirken,

bieten sich für eine störungstheoretische Behandlung an. Vor allem die mit den Hauptkonfigurationen indirekt koppelnden Konfigurationen, die in einer CI-Rechnung mit selektierten Konfigurationen nur durch Ausweitung der Zahl der Hauptkonfigurationen eingeschlossen werden könnten, werden durch die Störungsrechnung immer befriedigend berücksichtigt (z. B. die Beimischung der Einfachanregungen zum Grundzustand mit der SCF-Determinante als Hauptkonfiguration).

Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß schon zwei Funktionen $|\phi^{(o)}>$ und $|\psi^{(o)}>$ bei gleicher Symmetrie und Multiplizität im allgemeinen nicht mehr streng orthogonal sind. Dann aber gilt das Hylleraas-Undheim-Theorem [6] nicht mehr, nach dem die aus einem Variationsverfahren berechnete Energie eines angeregten Zustandes nur dann eine obere Schranke für seine wahre Energie ist, wenn der berechnete angeregte Zustand selbst orthogonal zu allen energetisch tieferen Zuständen ist. Für zwei gesuchte Lösungen $|\phi>$ und $|\psi>$ gleicher Symmetrie und Multiplizität resultieren zwei verschiedene CI-Matrizen $H_{s,\phi}$ und $H_{s,\psi}$. Nur wenn ihre Hauptkonfigurationen stark koppeln (im Grenzfall entartet sind), werden beide Lösungen aus der gleichen CI-Matrix H_s ermittelt und es gilt $<\phi^{(o)}|\psi^{(o)}> = 0$. Der gleiche Einwand gilt übrigens auch für alle CI-Verfahren, die für die CI-Matrizen verschiedener Zustände verschiedene auf den jeweiligen Zustand hin optimierte MO-Basen verwenden [23,24]. In der Störungsrechnung geht schließlich der Anspruch auf orthogonale Lösungen und obere Schranken für die Energie, der nur für ein Variationsverfahren gilt, ganz verloren.

In der Praxis allerdings ist dieser Nachteil nicht gravierend, weil man meistens ohnehin nur an den tiefsten Lösungen einer bestimmten Symmetrie und Multiplizität interessiert ist. Falls diese aber eine andere Symmetrie oder Multiplizität als der Grundzustand haben, sind sie zu diesem immer orthogonal. Da weiter $|\phi^{(o)}>$ bereits eine gute Approximation für die Lösung $|\tilde{\phi}>$ ist, sind auch die durch die Störungsrechnung hervorgerufenen Abweichungen $|E_{\tilde{\phi}} - E_{\phi}^{(2)}|$ klein, wie die folgenden numerischen Beispiele zeigen.

2.3.6 Das Konvergenzverhalten der Störungsrechnungen

Als einfaches Beispiel, an dem das Konvergenzverhalten des Verfahrens getestet werden soll, wurde eine ab-initio-SCF-Rechnung am Stickstoffmolekül durchgeführt [46]. Als Basis diente ein 4-31G-Satz [47] mit zusätzlichen s- und p_π-Bindungsfunktionen [46]. Dies entspricht für die Valenzelektronen einer Doppelzeta-Basis mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen. Aus den 7 besetzten MOs und 14 VOs resultieren 784 bis zu doppelt angeregte symmetrieadaptierte Konfigurationen, bezogen auf die Hauptkonfiguration des Grundzustandes. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Störungsenergie $E_o^{(2)}$ in Abhängigkeit des Selektionsparameters T. Die Zahl der selektierten Konfigurationen im Bereich T = 0.009 eV bis T = 0.8 eV schwankt zwischen 0 und 164. Die maximale Abweichung Δ der Rechnung von der besten (T = 0.009 eV) ist wie folgt:

$\Delta = 0.6 \cdot 10^{-3}$ eV für T < 0.02 eV (95 selektierte Konfigurationen (SCs)),
$\Delta = 0.05$ eV für T < 0.06 eV (33 SCs),
$\Delta = 0.13$ eV für T < 0.13 eV (14 SCs).

Die Störungstheorie ergibt also auch mit wenigen selektierten Konfigurationen gute Ergebnisse. $E_o^{(2)}$ (T) ist im allgemeinen "besser" (d. h. kleiner) als der exakte Eigenwert der vollen CI-Matrix. Außerdem wird das Konvergenzverhalten der CI-Rechnungen ohne Störung mit dem der Störungsrechnung verglichen. Die CI-Energien konvergieren wie erwartet viel langsamer; selbst bei T = 0.009 eV ist die Abweichung von $E_o^{(2)}$ noch $\approx$ 0.7 eV, und nimmt bei größerem T bis auf mehrere eV zu. Bei den semiempirischen Verfahren erfolgt die Konvergenz der CI-Störungsenergien schneller als bei den ab-initio-Rechnungen. Die CNDO/2- und INDO/2-Rechnungen ähneln den ab-initio-Rechnungen noch am stärksten, da hier theoretische Abstoßungsintegrale benutzt werden. Am Beispiel des Ethylens wurde ausgehend von CNDO/2-SCF-Rechnungen die Abweichung der Störungsrechnung von dem entsprechenden exakten Eigenwert der CI-Matrix untersucht. Betrachtet wurden der Grundzustand

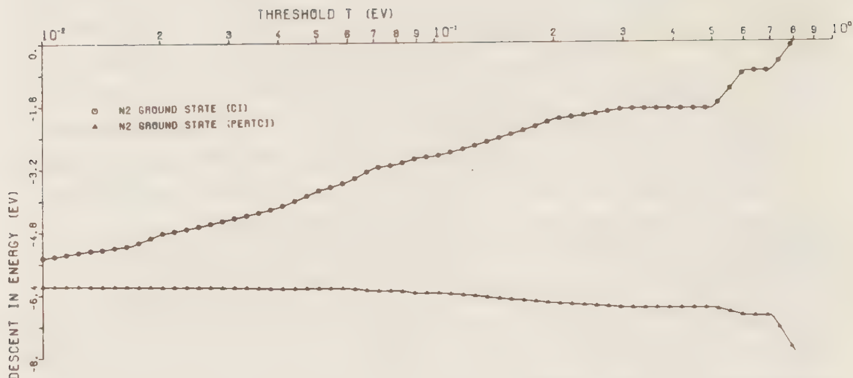


Abbildung 2 Stabilisierung des Grundzustandes von N_2 ohne (CI) und mit (PERTCI) Störungsrechnung als Funktion des Thresholds T.

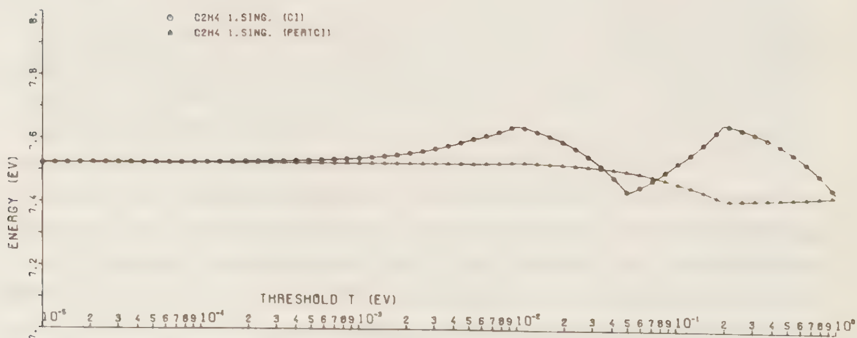


Abbildung 3 LNDO/S-$\pi\pi^*$-Singulett-ETE von Ethylen ohne (CI) und mit (PERTCI) Störungsrechnung als Funktion des Thresholds T.

und der erste angeregte $\pi\pi^*$-Singulett-Zustand; beim $\pi\pi^*$-Triplett-Zustand wurde die $T = 10^{-4}$ eV-Störungsrechnung (258 selektierte Konfigurationen von 346 Konfigurationen) als "wahrer" Wert herangezogen, da hier die Diagonalisierung der vollen Matrix nicht möglich war. Die Konvergenz ist für die Singulettzustände sehr gut. Die maximale Abweichung Δ der Störungsrechnung vom Vergleichswert beträgt für den Grundzustand (125 Konfigurationen):

T = 0.001 eV (103 SCs) : Δ = 0.0001 eV,
T = 0.01 eV (65 SCs) : Δ = 0.001 eV;

und für den $\pi\pi^*$-Singulettzustand (218 Konfigurationen):

T = 0.001 eV (147 SCs) : Δ = 0.005 eV,
T = 0.01 eV (69 SCs) : Δ = 0.006 eV.

Die Abweichungen des $\pi\pi^*$-Triplettzustandes (346 Konfigurationen) sind etwas größer:

T = 0.001 eV (181 SCs) : Δ = 0.002 eV,
T = 0.01 eV (66 SCs) : Δ = 0.04 eV.

Die Konvergenz der Anregungsenergien entspricht in etwa der Konvergenz der Energien der beteiligten angeregten Zustände, da die Abweichungen beim Grundzustand viel geringer sind.

Die Verfahren, die die kleineren semiempirischen Abstoßungsintegrale benutzen, konvergieren noch schneller, da hier die Auswirkung des CI generell geringer ist. Abbildung 3 zeigt dies für die LNDO/S-$\pi\pi^*$-Singulett-ETEs des Ethylens. Numerisch ergeben sich für die CNDO/S- und LNDO/S-Störungsrechnungen folgende Δ -Werte:

Singulett (218 Konfigurationen):

T = 0.001 eV: CNDO/S (148 SCs) Δ = 0.001 eV; LNDO/S (127 SCs) Δ = 0.002 eV

T = 0.01 eV :CNDO/S (58 SCs) Δ = 0.01 eV; LNDO/S (60 SCs) Δ = 0.004 eV

Triplett (346 Konfigurationen):

T = 0.001 eV: CNDO/S (163 SCs) Δ = 0.0 eV; LNDO/S (141 SCs) Δ = 0.002 eV

T = 0.01 eV: CNDO/S (42 SCs) Δ = 0.006 eV; LNDO/S (25 SCs) Δ = 0.04 eV

Die LNDO/S-Rechnungen wurden dabei mit den Parametern des 17. Optimierungszyklus durchgeführt, die den endgültigen Parametern sehr ähnlich sind.

Ähnliche Ergebnisse werden auch bei größeren Molekülen erzielt: für trans-Butadien ergeben die LNDO/S-Rechnungen mit den Parametern des letzten Zyklus im Bereich T = 0.005 bis T = 0.1 eV maximale Abweichungen Δ = 0.02 eV für den ersten $\pi\pi^*$-Singulettzustand und Δ = 0.01 eV für das entsprechende Triplett. Dabei werden beim Grundzustand 29 bis 88 Konfigurationen von 1497 erzeugten selektiert, beim angeregten Singulett 39 bis 96 von 3224 und beim Triplett sogar nur 12 bis 52 von 5384. Beim Benzol werden beim Übergang von T = 0.007 eV zu T = 0.005 eV Änderungen von maximal 0.009 eV für alle $\pi\pi^*$-angeregten Singulettzustände beobachtet und 0.015 eV für die entsprechenden Tripletts. Am günstigsten ist die Konvergenz für die Ionisierungsenergien der untersuchten Moleküle, wo die Abweichungen im allgemeinen eine Zehnerpotenz kleiner sind [50].

Das Konvergenzverhalten der MNDO-Rechnungen wurde nicht systematisch untersucht; einzelne Ergebnisse deuten auf eine ähnlich gute Konvergenz wie bei CNDO/S und LNDO/S hin.

2.3.6 Erwartungswerte von Einelektronenoperatoren und Übergangsmomente

Erwartungswerte von Einelektronenoperatoren $\underline{O} = \sum_l \underline{O}_l$ (l steht für die Orts- und Spinkoordinaten von Elektron l) für eine Wellenfunktion $|\Phi\rangle$

$$O_{\Phi\Phi} = \langle \Phi | \underline{O} | \Phi \rangle \qquad (2.3.27)$$

und Übergangsmomente in Dipolapproximation ($\underline{O} = \underline{\vec{r}}$) zweier Zustände $|\Phi\rangle$, $|\Psi\rangle$

$$\vec{M}_{\Phi\Psi} = \langle \Phi | \underline{\vec{r}} | \Psi \rangle \qquad (2.3.28)$$

sind Spezialfälle des Matrixelementes $O_{\Phi\Psi}$. Dies ergibt sich nach dem Entwicklungssatz (2.3.6a) zu [6a]

$$O_{\Phi\Psi} = \sum_K \sum_{K'} C_{K\Phi} C_{K'\Psi} O_{KK'} . \qquad (2.3.29)$$

Falls es sich bei $|K\rangle = |K'\rangle$ um die Konfiguration $|o\rangle$ handelt, ergibt sich O_{oo} als Summe von Matrixelementen O_{ii} über die in $|o\rangle$ besetzten MOs, die sich wiederum nach (2.2.4) in die AO-Integrale $O_{\mu\nu}$ entwickeln lassen

$$O_{oo} = \langle o | \underline{O} | o \rangle \qquad (2.3.30a)$$

$$= 2 \sum_i^{occ} O_{ii} \qquad (2.3.30b)$$

$$= 2 \sum_i^{occ} \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} O_{\mu\nu} . \qquad (2.3.30c)$$

Unter Verwendung der Definition der Dichtematrix (Gleichung (2.2.7)) kann man für (2.3.30c) schreiben :

$$O_{oo} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} O_{\mu\nu} . \qquad (2.3.30d)$$

In ähnlicher Weise läßt sich auch (2.3.30b) formulieren:

$$O_{oo} = \sum_a \sum_b P_{ab} O_{ab} . \qquad (2.3.30e)$$

Die Summen über a,b gehen dabei über alle besetzten MOs und alle VOs. Für doppelt besetzte MOs ψ_i gilt $P_{ii} = 2$, während alle anderen P_{ab} null sind. Der Zusammenhang zwischen den beiden Matrizen P^{AO} und P^{MO}, die bezüglich der AO-Basis $\{\phi_\mu\}$ oder der MO-Basis $\{\psi_a\}$ definiert sind, ist durch die Unitärtransformation

$$P^{AO} = C\, P^{MO}\, C^T \qquad (2.3.31)$$

gegeben. Dabei ist C die Koeffizientenmatrix, die die Spaltenvektoren c_i (vergl. Gl. (2.2.4)) umfaßt.

Dieser Formalismus läßt sich verallgemeinern. Für eine beliebige Konfiguration $|K\rangle$ gilt:

$$O_{KK} = O_{oo} + \sum_u O_{uu} - \sum_j O_{jj} . \qquad (2.2.32)$$

Dabei soll die Summe über j über all die in $|o\rangle$ besetzten MOs gehen, die in $|K\rangle$ nicht besetzt sind, während die Summe über u alle zusätzlich besetzten VOs umfaßt. - Alle be-

nötigten Nichtdiagonalelemente $O_{KK'}$ $(K \neq K')$ erhält man, wenn man bei den Matrixelementen im Anhang A2 alle Zweielektronenintegrale streicht und formal an die Stelle von $\underline{H}$ bzw. $\underline{F}$ den Operator $\underline{O}$ setzt. Es gilt dabei immer

$$O_{KK'} = f_{KK'} \quad O_{ab} \; . \qquad (2.2.33)$$

Die Konstante $f_{KK'}$ hängt dabei vom Typ der beteiligten Konfigurationen ab, die sich bezüglich der MOs ψ_a und ψ_b unterscheiden. Matrixelemente $O_{KK'}$ verschwinden, falls in den Konfigurationen weitere MOs nicht übereinstimmen. Dann folgt

$$O_{\Phi\Psi} = O_{oo} \, \delta_{\Phi\Psi} + \sum_K C_{K\Phi} \, C_{K\Psi} \left(\sum_u O_{uu} - \sum_j O_{jj} \right)$$

$$+ \sum_{K \neq} \sum_{K'} C_{K\Phi} \, C_{K'\Psi} \; f_{KK'} \quad O_{ab} \; . \qquad (2.2.34)$$

Verallgemeinert man jetzt die Gleichungen (2.2.30d,e) zu

$$O_{\Phi\Psi} = \sum_\mu \sum_\nu P^{\Phi\Psi}_{\mu\nu} \; O_{\mu\nu} \qquad (2.2.35a)$$

$$= \sum_a \sum_b P^{\Phi\Psi}_{ab} \; O_{ab} \; . \qquad (2.2.35b)$$

so erhält man die gesuchten Matrixelemente $P^{\Phi\Psi}_{ab}$:

$P^{\Phi\Psi}_{ii} = P^{oo}_{ii} \, \delta_{\Phi\Psi} - \sum_K C_{K\Phi} C_{K\Psi}$ für besetzte MOs ψ_i, die in $|K\rangle$ fehlen ; (2.2.36a)

$P^{\Phi\Psi}_{uu} = P^{oo}_{uu} \, \delta_{\Phi\Psi} + \sum_K C_{K\Phi} C_{K\Psi}$ für VOs ψ_u, die in $|K\rangle$ besetzt sind; (2.2.36b)

$P^{\Phi\Psi}_{ab} = \sum_{K \neq} \sum_{K'} C_{K\Phi} \, C_{K'\Psi} \, f_{KK'}$ für beliebige MOs ψ_a, ψ_b, bezüglich derer sich $|K\rangle$ und $|K'\rangle$ unterscheiden. (2.2.36c)

Dabei ist P^{oo}_{ab} identisch mit P_{ab} für $|o\rangle$. Praktisch geht man so vor, daß man P^{MO} berechnet, dann durch die Transformation (2.2.31) zu P^{AO} übergeht und dann gemäß (2.2.35a) das Matrixelement $O_{\Phi\Psi}$ erhält. Man spart dabei die Transformation der AO-Integrale. - Anzumerken ist, daß die Konfiguration $|o\rangle$ nicht identisch mit der in Abschnitt (2.3.1) definierten

sein muß, da sich die Matrix P^{MO} immer angeben läßt. In dieser Arbeit ist allerdings $|o\rangle$ immer die SCF-Determinante.

Der oben skizzierte Formalismus wurde für die Berechnung von CI-Dipolmomenten und Übergangsmomenten benutzt. Dazu wurden die in Abschnitt (2.2.2) definierten Dipolintegrale herangezogen. Als CI-Funktionen dienten die Eigenvektoren $\{|\Phi^{(o)}\rangle\}$. Bei den Übergangsmomenten zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen wurden nur letztere durch CI-Vektoren beschrieben, während der Grundzustand einfach durch $|o\rangle$ approximiert wurde. Da die experimentellen Oszillatorenstärken f, erhältlich als Integral über die Absorptionsbande [78], mit erheblichen Fehlern belastet sein können, erscheint diese Approximation gerechtfertigt. Die berechneten Oszillatorenstärken sind proportional dem Quadrat des Übergangsmomentes. Es gilt (in atomaren Einheiten):

$$f = (2/3) \; |\vec{M}_{o\Phi}|^2 \; \Delta E \quad . \qquad (2.2.37)$$

Dabei ist ΔE die durch CI mit selektierten Konfigurationen berechnete Anregungsenergie. - Die obige Approximation gibt übrigens wesentlich realistischere (kleinere) Oszillatorenstärken als CI-Rechnungen mit einfach angeregten Konfigurationen.

2.4 Numerische Berechnungen

Die semiempirischen SCF-Rechnungen mit dem im Abschnitt 2.2 beschriebenen Verfahren wurden mit Hilfe eines FORTRAN-Programms durchgeführt, das auf dem CNINDO-Programm aufbaut[48]. Die Routinen für die MNDO- Abstoßungsintegrale entstammen dem MNDO-Programm [11]. Die Core-Orthogonalisierung ist für STOs mit Hauptquantenzahlen bis n = 5 vorgesehen. Der Formalismus des LNDO/S-Verfahrens in der 2. Periode ist komplett; darüber hinaus wurden bereits die für d-Orbitale benötigten zusätzlichen Einzentrenabstoßungsintegrale programmiert. Das Konvergenzkriterium bei der SCF-Rechnung beträgt 10^{-8} a. u. für die Energie; zur Beschleunigung der Konvergenz, speziell auch der Konvergenz der Elemente der Bindungsordnungsmatrix, wird für diese eine 5-Punkte-Interpolation[49] durchgeführt. Die Konvergenz erfolgt, ausgehend von den Eigen-

funktionen einer Extended-Hückel-Matrix in ca. 5 bis 10 Iterationen.

Nach der Transformation der Integrale von der AO-Basis in die Basis der SCF-MOs (vergleiche Anhang A3) werden die CI-Routinen gestartet. Neben den Unterprogrammen für Singulett- und Triplettkonfigurationen dieser Arbeit können auch die von G. Lauer geschriebenen Unterprogramme für Dublett- und Quartettkonfigurationen [50)] und eine (wesentlich rechenzeitaufwendigere) allgemeine Prozedur zur Berechnung beliebiger Wechselwirkungen [50)] angesprochen werden. Mit Hilfe dieser Prozedur wurden die programmierten Matrixelemente mit einer Spezialversion des Programms extensiv auf ihre Richtigkeit getestet (INDO/2- und CNDO/S-Rechnungen an Ethylen und Benzol; insgesamt ca. 50 000 Matrixelemente). Darüberhinaus wurden mit einem speziellen Simulationsprogramm die Diagonalelemente und alle möglichen Nichtdiagonalelemente systematisch überprüft, so daß die endgültigen Matrixelemente-Unterprogramme jetzt frei von Fehlern sind.

Für die ab-initio-SCF-Rechnung wurde das POLYATOM-Programm [51)] benützt. Für die Integraltransformation wurde hier ein von H. L. Hase geschriebenes Programm verwendet, das ebenfalls Unterprogramme aus dem POLYATOM-Programmpaket aufruft [46)]. Für die ab-initio-CI-Rechnung wurde der komplette CI-Teil des semiempirischen Programms verwendet und mit Hilfe einer ebenfalls von H.L.Hase geschriebenen Anpassroutine [46)] mit dem POLYATOM-System kompatibel gemacht.

Die oben genannten Programme wurden auf den Rechnern TR 440 der Universität Marburg und IBM 370/168 der TH Darmstadt implementiert. Die maximale Zahl der AOs des semiempirischen Programms beträgt 75 auf der TR 440 und 150 auf der IBM 370/168. Das CI-Programm kann maximal 300 selektierte Konfigurationen berücksichtigen; die Zahl der Restkonfigurationen ist nicht begrenzt. Das CI-Quellprogramm umfaßt insgesamt ca. 14 000 Lochkarten, der semiempirische SCF-Teil ca. 8 000 Lochkarten.

3. Anwendung

3.1 Die Optimierung der LNDO/S-Parameter

In diesem Kapitel wird die Optimierung der Parameter mittels eines modifizierten Verfahrens nach der Methode der kleinsten Quadrate [57] beschrieben.

Wir nehmen an, daß wir für n berechnete, von p adjustierbaren Parametern abhängende Erwartungswerte eines Moleküls $E_m(P_1,\dots,P_p)$ (z. B. ETEs, VIPs) die entsprechenden experimentellen Werte E_m kennen. Die optimalen Parameter befriedigen die folgende Gleichung

$$\sum_{m=1}^{n} | E_m^o - E_m(P_1,\dots,P_p) |^2 W^2 = \min \quad . \qquad (3.1.1)$$

Dabei ist W_m der Wichtungsfaktor des Erwartungswertes. Unter der Voraussetzung, daß $E_m(P_1,\dots,P_p)$ eine lineare Funktion der Parameter ist, kann Gleichung (3.1.1) folgendermaßen erfüllt werden [57]

$$X = Q^{-1} D \, , \qquad (3.1.2a)$$

mit $X_i = \Delta P_i$, (3.1.2b)

$$D_i = \sum_{m=1}^{n} (\partial E_m/\partial P_i) (E_m^o - E_m) W^2 \, , \qquad (3.1.2c)$$

$$Q_{ij} = \sum_{m=1}^{n} (\partial E_m/\partial P_i) (\partial E_m/\partial P_j) W^2 \quad . \qquad (3.1.2d)$$

Der Lösungsvektor X gibt also die Parameteränderungen an. Für die neuen optimalen Parameter erhält man

$$P_{i,neu} = P_i + \Delta P_i \quad . \qquad (3.1.3)$$

Aus diesen lassen sich die neuen Erwartungswerte $E_{m,int}$ interpolieren

$$E_{m,int} = E_m + \sum_{i=1}^{p} (\partial E_m/\partial P_i) \Delta P_i \quad . \qquad (3.1.4)$$

Falls die Erwartungswerte nur näherungsweise linear von den Parametern abhängen, muß das Verfahren iterativ durchgeführt werden. Es treten jetzt zusätzlich Fehler bei der Berechnung der Differentialquotienten $(\partial E_m/\partial P_i)$ auf, die

durch Differenzenquotienten approximiert werden

$$(\partial Em/\partial P_i) \approx \{E_m(\ldots,P_i+\delta P_i,\ldots) - E_m(\ldots,P_i,\ldots)\}/\delta P_i \; . \qquad (3.1.5)$$

Dabei wird der alte Parameterwert P_i um den endlichen Wert δP_i geändert. Falls sich nach Gleichung (3.1.2b) große Parameteränderungen ΔP_i ergeben, können so starke Abweichungen der interpolierten Werte $E_{m,int}$ von den tatsächlich mit den neuen Parametern berechneten Werten $E_{m,neu}$ auftreten, daß das Verfahren divergiert. Um dies zu verhindern, wurde den Parametern nur Änderungen bis zu einem bestimmten Vielfachen von δP_i erlaubt

$$|\Delta P_i| \leq |d_i \cdot \delta P_i| \; . \qquad (3.1.6)$$

Die Werte von $\delta P_i, d_i$ sind zusammen mit den optimierten Parametern in Tabelle 3.1 angegeben. Traten größere Änderungen ΔP_i auf, so wurden diese "gedämpft". Dabei wird der Parameter P_i formal selbst als "Erwartungswert" $E_m(P_i)$ behandelt, mit dem Ausgangswert als "experimentellem Wert", und mit der nötigen hohen Wichtung zur Erzwingung von Gleichung (3.1.6). In ähnlicher Weise kann auch die Einhaltung physikalisch sinnvoller Randbedingungen für die Parameter erzwungen werden (z. B. $\xi_s \geq \xi_p$). Die Randbedingungen für die Parameter finden sich ebenfalls in Tabelle 3.1.

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich aus dem Rechenzeitaufwand zur Berechnung der $(\partial E_m/\partial P_i)$ durch die in Abschnitt 2.2 beschriebenenCI-Störungsrechnungen. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit wurde nur die Differenz $(E_m^o - E_m)$ in Gleichung (3.1.2c) durch die volle CI-Störungsrechnung bestimmt. Die Differenzenquotienten hingegen wurden mit Hilfe vereinfachter CI-Rechnungen ermittelt. Dabei wurden kleinere MO-Basen und zum Teil größere Thresholds T bei der Selektion verwendet. Bei der Störungsrechnung wurden nur die Konfigurationen berücksichtigt, die bei der Selektion eine Energiestabilisierung für die Hauptkonfigurationen von mehr als T' = 0.0001 eV ergaben. Dies reduzierte die Zahl der Restkonfigurationen um ca. eine Zehnerpotenz und entsprechend die Rechenzeit.

Die C,H-Parameter wurden für die VIPs [50] und wenn möglich für die ETEs folgender Moleküle optimiert: Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, Butadien, Cyclopropan, Cyclopropen, Cyclopentadien und Benzol. Zusätzlich wurden die aus Atomspektren gewonnenen, gemittelten atomaren IPs und Elektronenaffinitäten [16] wie "experimentelle" Werte behandelt, um zu starke Abweichungen der atomaren Core- und Abstoßungsparameter von den an Atomen optimierten Werten zu verhindern. Alle experimentellen Werte finden sich in den Tabellen 3.3 und 3.4.

Bei der Optimierung wurden insgesamt 20 Zyklen durchgeführt, zum Teil mit sich ändernden Testparametern, und am Anfang auch noch mit Änderungen am CI-Programm. Insgesamt wurden 23 verschiedene Parameter, mit 12 bis 16 Parametern pro Zyklus, getestet. Als Startparameter dienten die CNDO/S-Parameter. Das in Abschnitt 2.2 vorgestellte Modell für die Zweizentrenabstoßungsintegrale wurde in Zyklus 3 eingeführt. Für die verschiedenen Integrale $(\mu\mu,\nu\nu)$ wurden zunächst sieben individuelle Parameter $r_{\mu\nu}$ getestet und diese dann auf zwei Parameter (r_σ, r_π) reduziert. Der Unterschied zwischen r_σ und r_π ist signifikant und dient eventuell zum Ausgleich der im lokalen Koordinatensystem vernachlässigten Zweizentrenintegrale $(\alpha\beta,\gamma\delta)'$. - Der Klondike-Parameter k_s für H-Atome tendierte in allen Testrechnungen zu negativen Werten und wurde daher gleich Null gesetzt.

Bei den Zweizentrencoreenergieintegralen wurde die Restriktion $\kappa_\sigma = \kappa_\pi$ geprüft und verworfen. Ebenfalls untersucht wurde der Einfluß eines speziellen Zweizentrenparameters $\kappa^{HC}_{s\sigma}$ für die Wechselwirkung $h'^{HC}_{s\sigma}$ von H- und C-Atomen im lokalen System:

$$h'^{HC}_{s\sigma} = \frac{1}{2}(\beta_H + \beta_C)\,\kappa^{HC}_{s\sigma}\,S'_{s\sigma} \quad . \qquad (3.1.7)$$

Der optimierte Wert (Zyklen 13 bis 17) ließ sich gut dadurch reproduzieren, daß in der Gleichung

$$h'^{HC}_{s\sigma} = \frac{1}{2}(\beta_H + \kappa_\sigma\,\beta_C)\,S'_{s\sigma} \qquad (3.1.8)$$

der ursprüngliche κ_σ-Wert durch einen gemittelten Wert

$$\kappa_\sigma' = \frac{1}{3} (\kappa_\sigma + 2 \kappa_\pi) \qquad (3.1.9)$$

ersetzt wurde. Dadurch konnte die allgemeine Form für $h'^{AB}_{\alpha\beta}$ (vergleiche Gleichung (2.2.13)) beibehalten werden und der Zweizentrenparameter $\kappa^{HC}_{s\sigma}$ entfernt werden.

Die Orbitalexponenten ξ^C_s, ξ^C_p und ξ^H_s wurden als Parameter ab Zyklus 15 eingeführt. Ohne sie war die richtige Orbitalsequenz im Butadien (π, π, σ) bei gleichzeitig guten ETEs nicht zu erzielen. Durch die Orbitalexponenten wird über die Überlappungsintegrale die Abstandsabhängigkeit der Zweizentrencoreenergieintegrale bestimmt.

Ab Zyklus 16 wurden an den zu optimierenden Parametern keine Änderungen mehr vorgenommen: 13 Parameter für C-Atome und 4 Parameter für H-Atome. Die Optimierung der Parameter U_{ss} und F^O_{ss} für H-Atome wurde ab Zyklus 18 gestoppt. Die endgültigen Werte der optimierten Parameter finden sich in Tabelle 3.1. Tabelle 3.2 zeigt die nach Gleichung (2.2.17) aus F^O_{ss} und F^O_{pp} berechneten Slater-Condon-Parameter und Vergleichswerte. Die mit den endgültigen Parametern berechneten VIPs und ETEs der Referenzverbindungen finden sich in den Tabellen 3.3 und 3.4.

In ihrer Größenordnung entsprechen die LNDO/S-Parameter in etwa den in anderen Verfahren benutzten Parametern (vergleiche die Tabellen 3.1 und 3.2). Insgesamt unterscheiden sich die Parameter der mit semiempirischen Abstoßungsintegralen arbeitenden Verfahren mehr oder weniger stark von denen der Verfahren, die die größeren STO-Integrale benutzen, während sie untereinander recht ähnlich sind. Einige Unterschiede müssen aber auch hier diskutiert werden. Der LNDO/S-β_C-Parameter hat von den Verfahren den absolut größten Wert. Exemplarisch läßt sich dies an dem abgeleiteten Parameter $\beta_\pi = \beta_C \kappa_\pi$ zeigen: LNDO/S 15.40 eV, CNDO/S 10.24 eV und MNDO 7.93 eV. Durch die unterschiedlichen Orbitalexponenten (unterschiedliche Abstandsabhängigkeit der Überlappungsintegrale) wird dies relativiert, so daß man im Bindungsbereich (R = 1.397 Å) schließlich für das Zweizentrencoreenergieintegral $h^{CC}_{\pi\pi}$ erhält: LNDO/S -2.67 eV, CNDO/S -2.51 eV und MNDO -1.53 eV.

Verglichen mit CNDO/S resultiert dies aus der stärkeren Stabilisierung der angeregten Zustände durch das extensive CI im LNDO/S-Verfahren, während in die MNDO-Parameter überhaupt keine Information bezüglich angeregter Zustände einging. Um dennoch gute (nicht zu große) Werte für die VIPs zu erhalten werden die Parameter U_{ss} und U_{pp} bei LNDO/S entsprechend angehoben. - Bei den Kappa-Parametern fällt auf, daß der κ_σ -Wert nahe beim Wert κ_σ = 1 des CNDO/S-Verfahrens liegt. Der κ_π-Wert ist allerdings deutlich größer als der CNDO/S-Wert. Der sehr kleine MNDO-Wert bildet hier eine Ausnahme. - Der Einfluß der Slater-Condon-Parameter scheint geringer zu sein. Abgesehen von dem großen MNDO-F^0_{ss}-Wert sind die Unterschiede klein. Die mit den optimierten Klondikeparametern berechneten Abstoßungsintegrale sind etwas größer als die Klopman-Ohno-Werte (MNDO) und wesentlich größer als die Mataga-Nishimoto-Werte des CNDO/S-Verfahrens. Zum Vergleich: bei R = 1.397 Å ergibt sich mit den LNDO/S-Parametern für (s_As_A,s_Bs_B): Klondike 7.78 eV, Klopman-Ohno 7.46 eV, Mataga-Nishimoto 5.28 eV. Diese Tendenz zu größeren Abstoßungsintegralen ist eine Folge des Einschlusses von Korrelation in das semiempirische Rechenverfahren. - Die H-Parameter der verschiedenen Verfahren sind sich sehr ähnlich. Lediglich der große β_H-Parameter des CNDO/S-Verfahrens fällt auf. Vielleicht läßt sich hiermit die unbefriedigende Beschreibung der Hyperkonjugation im CNDO/S-Verfahren erklären.

Eine statistische Wertung der für die Referenzverbindungen berechneten VIPs und ETEs findet sich in Tabelle 3.5. Der mittlere Fehler bezogen auf alle Werte (ohne Atome) betrug 0.21 eV, die Standardabweichung 0.29 eV. Es muß erwähnt werden, daß die optimierten Parameter ein Kompromiß zwischen optimalen VIP- und ETE-Parametern sind. Speziell beim β_C-Parameter tendierten die VIPs wie bei MNDO zu kleineren Werten, die aber andererseits zu niedrige ETEs ergeben hätten.

Tabelle 3.1 Optimierte LNDO/S-Parameter und Vergleichswerte [a)]

Param.	δP_i [b)]	d_i [b)]	Randbed. unt.	Randbed. ob.	opt. Wert	CNDO/S [c)]	CNDO/S [d)]	MNDO	CNDO/2; INDO/2
C-Atome									
β (eV)	0.2	10	-	-	-19.96708	-17.5	-17.5	-18.985	-21.0
U_{ss} (eV)	0.2	3	-	-	-48.58792	(-51.774)	(-53.215)	-52.280	-70.271; -67.236
U_{pp} (eV)	0.2	3	-	-	-38.34837	(-43.295)	(-44.060)	-39.206	-61.792; -58.797
F^O_{ss} (eV)	0.7	2	10	- [e)]	10.82517	10.778 [f)]	(10.93)	12.23	16.063
F^O_{pp} (eV)	0.2	2	10	- [e)]	10.17600	[10.196 [f)]]	(10.93)	10.253	16.063
ξ_s	0.03	3	1.5	2 [g)]	1.8568	1.625	1.625	1.788	1.625
ξ_p	0.03	3	1.5	2 [g)]	1.8568	1.625	1.625	1.788	1.625
k_s	0.01	5	0 [h)]	-	0.40763	(0 [h)])	(0 [h)])	-	-
k_p	0.01	5	0 [h)]	-	0.33885	(0 [h)])	(0 [h)])	-	-
κ_σ	0.01	10	0	1	0.94298	(1)	(1)	(0.418)	(1)
κ_π	0.01	10	0	1	0.77100	0.585	0.585	(0.418)	(1)
r_σ (Å)	0.0529	2	0	0.6	0.5630076	(0)	(0)	-	(0)
r_π (Å)	0.0529	2	0	-	0.3384100	(0)	(0)	-	(0)
H-Atome									
β (eV)	0.2	10	-	-	-8.00597	-12.0	-12.0	-6.989	-9.0
U_{ss} (eV)	0.2	3	-	-	-13.65400 [i)]	(-13.601)	(-13.601)	-11.906	
F^O_{ss} (eV)	0.2	2	-	-	13.10200 [i)]	12.85	12.85	12.848	20.408
ξ_s	0.03	3	1.0	1.5	1.3648	1.2	1.2	1.332	1.2
k_s	0.01	5	0	-	0 [j)]	(0 [h)])	(0 [h)])	-	-

Anmerkungen zu Tabelle 3.1

a) Eingeklammerte Werte kommen in dem zitierten Verfahren explizit als Parameter nicht vor.
Alle Vergleichswerte wurden auf drei Stellen nach dem Komma gerundet.

b) vergleiche Gleichung (3.1.6).

c) Parameter nach Zitat 4): PSS1-Satz.

d) Originalparamter nach Zitat 58).

e) außerdem: $F^{O}_{ss} \geqslant F^{O}_{pp}$.

f) F^{O}_{ss} und F^{O}_{pp} wurden gemäß $F^{O}_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu}$ nach den in Ref. 9) angegebenen Werten berechnet.
In den Rechnungen wird nur der F^{O}_{ss}-Wert benutzt.

g) außerdem: $\xi_s > \xi_p$.

h) entspricht der Mataga-Nishimoto-Beziehung.

i) Optimierung gestoppt Zyklus 17.

j) Tendenz zu negativen Werten in allen Testrechnungen; in den letzten Zyklen nicht optimiert.

Tabelle 3.2 Berechnete Slater-Condon-Parameter und Vergleichswerte

Symbol	LNDO/S	MNDO, MINDO/3[a]	INDO/2	Hinze [c]
F^{o}_{sp}	10.48549 eV	11.47 eV	16.06293 eV[b]	-
G^{1}_{sp}	6.92955 eV	7.29 eV	7.28433 eV	6.89751 eV
F^{2}_{pp}	4.92387 eV	$5.1\overline{6}$ eV	4.72692 eV	4.50970 eV

a) MNDO, MINDO/3 benutzen die Werte nach Zitat 16).

b) Wert für 2s-STOs (ξ_s = 1.625).

c) Zitat 15).

Tabelle 3.3 Zur Optimierung der Parameter verwendete VIPs (und atomare Elektronenaffinitäten)

Molekül	exp. Wert E_m^o (eV)	Zuordnung [a]	berechn. Wert E_m (eV)	Fehler [b] Δ_m (eV)
Wasserstoff	15.88	σ_g [59]	15.91	0.03
Methan	14.4	t_2 [60]	14.69	0.29
Ethan	12.4 [c]	e_g [61]	12.79	0.39
Ethylen	10.51	$b_{1u}(\pi)$ [59]	10.44	0.07
	12.80	b_{1g} (σ)	12.73	0.07
Acetylen	11.40	π_u [59]	11.40	0.00
	16.72	σ_g	16.80	0.08
trans-Butadien	9.03	$b_g(\pi)$ [62]	9.00	0.03
	11.46	a_u (π)	11.81	0.35
	12.20	a_g (σ)	12.00	0.20
Benzol	9.24	e_{1g} (π) [59]	9.22	0.02
	11.7	e_{2g} (σ)	12.31	0.61
	12.2	a_{2u} (π)	12.99	0.79
Cyclopropen	9.86	$b_1(\pi)$ [63]	9.49	0.37
	10.89	b_2 (σ)	10.89	0.00
Cyclopropan	10.53	$e'(\sigma)$ [64]	11.10	0.57
	13.2	e'' (π)	13.42	0.22
Cyclopentadien	8.57	$a_2(\pi)$ [65]	8.55	0.02
	10.72	$b_1(\pi)$	11.00	0.28
C-Atom	19.40	I_s [16]	19.10	0.30
	9.15	I_p	9.77	0.62
	10.53	A_s	9.91	0.76
	0.69	A_p	0.12	0.57
H-Atom	13.61	I_s [16]	13.65	0.04
	0.75	A_s	0.55	0.20

Anmerkungen zu Tabelle 3.3

a) Bei den Molekülen wird die Symmetriebezeichnung des MOs angegeben, dessen Koopmans' Konfiguration die Hauptkonfiguration des Ionenzustandes ist. Bei den Atomen bezeichnet I_μ bzw. A_μ das gemittelte IP bzw. die gemittelte Elektronenaffinität für das AO μ.

b) Fehler $\Delta_m = | E_m^o - E_m |$.

c) Gemittelt aus den Werten zweier Maxima, die sich aus der Jahn-Teller-Aufspaltung im Ion ergaben. Der Mittelwert wurde auf die nächste Stelle gerundet.

Tabelle 3.4 Zur Optimierung der Parameter verwendete ETEs[a)]

Molekül	exp. Wert E_m^o (eV)	Zuordnung	ber. Wert E_m (eV)	Fehler Δ_m (eV)
Ethylen	7.65	$^1B_{1u}$, $(\pi\pi^*)$ [66)]	7.82	0.17
	4.4	$^3B_{1u}$, $(\pi\pi^*)$ [67)]	4.59	0.19
trans-Butadien	5.93	^1B_u, $(\pi\pi^*)$ [68)]	6.17	0.24
Benzol	4.93	$^1B_{2u}$, $(\pi\pi^*)$ [69)]	4.86	0.07
	6.21	$^1B_{1u}$, $(\pi\pi^*)$	5.89	0.32
	6.96	$^1E_{1u}$, $(\pi\pi^*)$	6.98	0.02
	3.95	$^3B_{2u}$, $(\pi\pi^*)$ [70)]	4.09	0.14
	4.75	$^3B_{1u}$, $(\pi\pi^*)$	4.80	0.05
	5.60	$^3B_{1u}$, $(\pi\pi^*)$	5.75	0.15
Cyclopropen	7.19	$^1B_2$, $(\pi\pi^*)$ [71)]	6.99	0.20
Cyclopropan	8.67	$^1E'$, $(\sigma\sigma^*)$ [64)]	9.14	0.47
Cyclopentadien	5.33	$^1B_2$, $(\pi\pi^*)$ [72)]	5.06	0.28
	6.25	$^1A_1$, $(\pi\pi^*)$	6.45	0.20

a) siehe auch Tabelle 3.8.

Tabelle 3.5 Statistik der für die Referenzverbindungen mit den optimierten Parametern berechneten Werte

Mittlerer Fehler Δ [a]	
erste VIPs [b]	0.18 eV
alle VIPs [b]	0.24 eV
ETEs	0.19 eV
alle Werte [b]	0.21 eV
Standardabweichung σ [c]	
erste VIPs [b]	0.28 eV
alle VIPs [b]	0.34 eV
ETEs	0.23 eV
alle Werte [b]	0.29 eV

a) mittlerer Fehler $\Delta = \sum_{m=1}^{n} \Delta_m / n$.

b) ohne Berücksichtigung der atomaren gemittelten VIPs .

c) Standardabweichung $\sigma = \sum_{m=1}^{n} \{\Delta_m^2 / (n-1)\}^{1/2}$.

Zum Abschluß dieses Abschnitts noch einige Bemerkungen zu einer möglichen Erweiterung des Verfahrens auf andere Elemente: bei Beibehaltung der Restriktion $\xi_s = \xi_p = \xi$ wären pro Element noch immer 12 Parameter zu optimieren. Da die optimierten F^O_{ss}- und F^O_{pp}-Werte sich nur geringfügig von den aus der Beziehung [73]

$$F^O_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu ; \quad \mu = s,p \qquad (3.1.10)$$

mit den in Ref. 9) angegebenen I_μ- und A_μ-Werten berechneten Parametern unterscheiden, liegt es nahe, diese durchweg zu verwenden. Die UCSM-Parameter r_σ und r_π ließen sich nach

$$r_{\mu,X} \sim 1/\ \xi_X ; \quad \mu = \sigma, \pi; \quad X \text{ Elementindex} \qquad (3.1.11)$$

an den Orbitalexponenten skalieren. Diese Beziehungen lassen sich z. B. aus den atomaren Dipolmomenten erhalten, die klassisch proportional zur Ladungstrennung r_μ sind, während die entsprechenden Einzentrenintegrale (siehe Gleichung (2.2.15)) proportional $1/\ \xi$ sind. - Die Klondike-Parameter ließen sich schließlich nach

$$k_{\mu,X} = (F^O_{\mu\mu,X}/F^O_{\mu\mu,C})\ k_{\mu,C} ; \quad \mu = s,p; \ X \text{ Elementindex} \ (3.1.12)$$

eliminieren. Die so gewonnenen Klondikeparameter ergeben bei Änderung der $F^O_{\mu\mu}$-Werte ähnliche Änderungen in den Abstoßungsintegralen wie die Klopman-Ohno-Formel. - Auf jeden Fall müssen die folgenden sechs Parameter pro Element optimiert werden: β, U_{ss}, U_{pp}, ξ, κ_σ und κ_π.

3.2 Vergleich mit den Ergebnissen anderer semiempirischer Verfahren

In diesem Abschnitt wollen wir die Ergebnisse des LNDO/S-Verfahrens mit denen anderer semiempirischer Verfahren vergleichen. Als Beispiele sollen die ETEs des Ethylens und des Benzols dienen, die sich zusammen mit den experimentellen Werten und ab-initio-Vergleichswerten in den Tabellen 3.6 und 3.7 finden. Beim Benzol sind nur die $\pi\pi^*$-Übergänge angegeben, da für andere Übergänge in dem Bereich bis zu 7 eV keine experimentellen und ab-initio-Vergleichswerte existieren (die vollständigen LNDO/S-Ergebnisse finden sich in der

Tabelle 3.8). Die Bezeichnung der angeregten Zustände erfolgt durch Symmetriesymbole; beim Ethylen ist darüber hinaus das Mulliken'sche Symbol [66] und, bezogen auf die Hauptkonfiguration, das am Übergang beteiligte MO und VO ("United Atom" -Nomenklatur [66])angegeben. Beim Benzol wurde zusätzlich die Platt-Notation [77] verwendet. Alle Rechnungen wurden mit dem vollen Störungs-CI-Verfahren, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse, die für Ethylen und Benzol erzielt wurden, sind typisch auch für andere Moleküle. Während beim Benzol alle Übergänge (Tabelle 3.6) zugeordnet werden können, trifft das beim Ethylen nur auf die berechneten $\pi\pi^*$-Singulett- und Triplett-übergänge und den $\sigma\pi^*$-Übergang zu (siehe unten). Hier liefern CNDO/2 und INDO/2 Anregungsenergien, die generell um 4 bis 5 eV zu hoch liegen. CNDO/S und stärker noch MNDO verhalten sich umgekehrt, wobei die Fehler quantitativ geringer ausfallen. Die LNDO/S-Ergebnisse sind natürlich gut, da das Verfahren an Übergangsenergien parametrisiert wurde. Die obigen Aussagen gelten generell auch für einfachere Approximationen der Anregungsenergien, z. B. durch die CI-Diagonalelemente (VO-Approximation) oder die SECI-Energien (englisch: singly excited CI, CI mit einfach angeregten Konfigurationen). Bei CNDO/S allerdings sind die SECI-Ergebnisse für Benzol gut, da hierfür die CNDO/S-Parameter optimiert wurden; Ethylen bildet da eine Ausnahme: die "normalen" SECI-$\pi\pi^*$-ETEs (siehe Tabelle 3.8) sind schlechter als die CI-Ergebnisse unter Einschluß der höheren Anregungen.

Betrachtet man die Lage der Zustände relativ zum tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand, so liefern CNDO/2, INDO/2 die schlechtesten Ergebnisse (Fehler bis zu 2 eV), gefolgt von MNDO und CNDO/S (Fehler bis zu 1 eV bzw. 0.6 eV). Besonders schlecht wird der dritte $\pi\pi^*$-Übergang des Benzols (Symmetrie E_{1u}) und der $\sigma\pi^*$-Übergang des Ethylens beschrieben. Im letzteren Falle gibt MNDO einen viel zu kleinen Abstand zur $\pi\pi^*$-Bande, während bei CNDO/2 und INDO/2 sogar die falsche Sequenz dieser Zustände resultiert. Die LNDO/S-Werte liegen, auch im Vergleich mit den

ab-initio-Rechnungen, wesentlich besser. Die Singulett-Triplett-Aufspaltungen werden von allen Verfahren im allgemeinen besser wiedergegeben.

Beim Ethylen, dessen Spektrum bis zur Energie der ersten Ionisierung gut untersucht wurde, tritt zusätzlich das Problem der Rydbergübergänge auf. Die langwelligsten Absorptionen sind jeweils die ersten Banden von Rydbergserien, erst dann folgt der $\pi\pi^*$-Übergang [78]. In der "United Atom"-Nomenklatur [66] haben die tiefsten σ^*-VOs die gleichen Symmetrieeigenschaften wie entsprechende Rydberg-VOs. Bezieht man diese in ab-initio-Rechnungen ein, so spalten die VOs und entsprechend die Übergänge auf ("Rydberg/valence conjugates" [78]). Dies gilt sogar für das π^*-VO [74], wobei das Ausmaß dieses "Rydberganteils" zwischen Spektroskopikern und Theoretikern umstritten ist [78]. In semiempirischen Rechnungen versucht man diesen Effekt durch geeignete Wahl der Parameter zu kompensieren. Dies gelingt nur, wenn der Rydberganteil des betreffenden VOs nicht zu groß wird, andernfalls liegt die berechnete Übergangsenergie zu hoch. Dies trifft generell auf die $\pi\sigma^*$-Übergänge zu. Eine Ausnahme scheint beim LNDO/S-Verfahren das $3p_\sigma$-VO zu sein, das im Molekülgerüst lokalisiert ist. Der zugehörige $\pi\sigma^*$-Übergang liegt hier nur wenig über der beobachteten Rydbergbande. Bei größeren Molekülen scheinen die Abweichungen noch geringer zu sein (siehe Abschnitt 3.3). - Die vollständige Zuordnung der Rydbergübergänge ist aber nur bei explizitem Einschluß von Rydberg-AOs in den Basissatz des semiempirischen Verfahrens möglich.

Tabelle 3.6 Experimentelle und berechnete ETEs des Ethylens

Bezeichnung [a]	ab initio		exp.	LNDO/S [b]	CNDO/S [b]	MNDO [b]	CNDO/2 [b]	INDO/2 [b]
$^1B_{3u}$, R, (π 3s)	7.00 [c]	6.94 [d]	7.15 [e]	8.88	9.36	7.95	13.08	13.44
$^1B_{1g}$, R, (π 3$p_{\bar{\pi}}$)	7.62	7.50	7.45 [e]	9.14	10.76	6.32	12.65	12.73
$^1B_{2g}$, R, (π 3p_{σ})	-	7.55	(7.25 [f])	7.73	8.36	7.74	12.29	12.67
$^1B_{1u}$, V, ($\pi\pi^*$)	8.12	8.32	7.65 [e]	7.82	7.11	6.05	12.89	13.81
$^1B_{1g}$, ($\sigma\pi^*$)	9.05	9.89	9.03 [g]	8.85	8.03	6.81	10.44	11.28
$^3B_{1u}$, T, ($\pi\pi^*$)	4.33	4.26	4.4 [h]	4.59	3.92	2.54	9.30	8.77

a) Die Bezeichnung der VOs erfolgt nach der "United Atom"-Nomenklatur (außer für π^*) ohne Rücksicht auf deren Valenz- oder Rydbergcharakter [66].

b) Alle semiempirischen CI-Rechnungen mit Selektion 1M1S (außer MNDO: 2M2S); T = 0.003 eV.

c) Ref. 74); Gaussian lobe basis (5 3/1) + 3s, $3p_{\pi}$, $3d_{\pi}$-Bindungsfunktionen; Valenzelektronen-CI mit approx. natürlichen Orbitalen.

d) Ref. 75); Gaussian lobe basis (5 3/1); begrenztes Valenzelektronen-CI; SCF-MOs für Grundzustand und angeregte Zustände.

e) Ref. 66); Vakuum-UV-Spektroskopie.

f) geschätzter Wert nach Ref. 66).

g) Ref. 76); Electron-impact-Spektroskopie.

h) Ref. 67); Electron-impact-Spektroskopie.

Tabelle 3.7 Experimentelle und berechnete $\pi\pi^*$-Übergänge des Benzols

Zuordnung	ab initio[a)]	exp.	LNDO/S[b)]	CNDO/S[b)]	MNDO[b)]	CNDO/2[b)]	INDO/2[b)]
$^1B_{2u}$, ^1L_b	5.00	4.93[c)]	4.86	4.04	2.75	9.30	9.19
$^1B_{1u}$, ^1L_a	7.64	6.21	5.89	5.96	4.40	10.48	10.99
$^1E_{1u}$, ^1B	8.34	6.96	6.98	6.20	5.42	12.70	13.16
$^3B_{1u}$, ^3L_a	3.83	3.95[d)]	4.09	3.11	2.09	8.02	7.72
$^3E_{1u}$, ^3B	4.98	4.75	4.80	4.01	2.87	9.11	9.00
$^3B_{2u}$, ^3L_b	7.00	5.60	5.75	5.16	4.28	10.51	10.68

a) Ref. 1); GTO basis (42/1) + zwei diffuse p_π-GTOs pro Kohlenstoffatom; π-CI mit natürlichen Orbitalen.

b) Alle semiempirischen CI-Rechnungen mit Selektion 2M2S, T = 0.007 eV.

c) Ref. 69); Electron-impact-Spektroskopie.

d) Ref. 70); Electron-impact-Spektroskopie.

3.3 Ergebnisse für Kohlenwasserstoffe

Die LNDO/S-Ergebnisse für 29 Kohlenwasserstoffe finden sich in Tabelle 3.8 und werden mit CNDO/S- und experimentellen Werten verglichen. Einige wichtige Kohlenwasserstoffe fehlen in der Tabelle, da die Lage der vertikalen ETEs unbestimmt ist (z. B. Acetylen) oder Valenzübergänge nicht bekannt sind (z. B. Methan, Ethan). Die erste Spalte der Tabelle zeigt den Namen des Moleküls, seine Punktgruppe und die Bezeichnung der angeregten Zustände: gruppentheoretisch und wenn möglich auch das Mulliken- oder Platt-Symbol, und zusätzlich den Typ der MO-Anregung der wichtigsten Hauptkonfiguration. Die zweite Spalte enthält die LNDO/S-ETEs in VO- und in Störungs-CI-Approximation (bezeichnet mit PERTCI) und falls ein experimenteller Wert zugeordnet wird, den Fehler des PERTCI-Wertes. Die Fehler der berechneten ETEs, die als Referenzwerte zur Parametrisierung von LNDO/S herangezogen wurden, sind durch einen Stern (*) gekennzeichnet. Über den PERTCI-Ergebnissen wird für jedes Molekül der Wert des Thresholds T angegeben, der auf alle Zustände dieses Moleküls angewandt wurde. Die CNDO/S-Spalte ist analog aufgebaut; an Stelle der PERTCI-Werte sind SECI-Ergebnisse (Berücksichtigung der 50 energietiefsten Konfigurationen) aufgeführt, da CNDO/S für SECI-ETEs parametrisiert wurde. Die beobachteten ETEs entsprechen vertikalen Übergängen und entstammen meist Gasphasenmessungen. Bei mehreren Angaben wurde jeweils der erste Wert zur Berechnung des Fehlers herangezogen. In der Referenzen-Spalte spezifiziert der erste Wert für jedes Molekül die Geometrie; auch hier wurden Gasphasenwerte (Mikrowellen- oder Elektronendiffraktionswerte) bevorzugt.

Alle CI-Rechnungen umfassen zumindest die 12 höchsten besetzten MOs und die 12 niedrigsten VOs. Zur Beschreibung der meisten Zustände reichte eine Hauptkonfiguration aus. In manchen Fällen, in denen starke Mischungen zwischen den Konfigurationen auftraten, wurden bis zu vier Hauptkonfigurationen benötigt. Die Zahl der selektierten Konfigurationen

schwankte zwischen 30 und 150, während die Gesamtzahl aller erzeugten Konfigurationen bis zu mehrere Tausend erreichte.

Interessant ist, daß bei LNDO/S die VO-Ergebnisse in etwa mit den Störungsrechnungen übereinstimmen, obwohl die Stabilisierung der beteiligten Zustände einige eV betragen kann. Bei CNDO/S gilt dies nicht (weder für SECI- noch für Störungsrechnungen).

Tabelle 3.9 zeigt die Statistik der berechneten ETEs, bei denen die Zuordnung unzweifelhaft war. Sie spiegelt die Überlegenheit von LNDO/S gegenüber CNDO/S wieder. Schlüsselt man die Ergebnisse auf, so zeigt sich, daß das CNDO/S-Verfahren nur für bestimmte $\pi\pi^*$-Singulett-ETEs befriedigend arbeitet. Hierbei wurden nur planare Moleküle berücksichtigt; ferner wurden Ethylen und seine methylsubstituierten Abkömmlinge und Ringverbindungen mit einer Doppelbindung nicht eingeschlossen, da CNDO/S hier teilweise schlechte Ergebnisse liefert. Speziell die Triplett-ETEs werden durch CNDO/S sehr schlecht wiedergegeben. In all diesen Fällen sind die LNDO/S-Ergebnisse gut, was für die breite Anwendbarkeit des Verfahrens spricht. Dabei sind die Singulett-ETEs geringfügig besser als die Triplett-ETEs.

Der Vergleich der experimentellen und theoretischen ETEs wird dadurch erschwert, daß die Zahl der berechneten Zustände oft größer als die Zahl der beobachteten Banden ist. Während bei $\pi\pi^*$-Zuständen die Zuordnung meist unzweifelhaft ist, erscheint die Lage von $\pi\sigma^*$-, $\sigma\pi^*$- oder $\sigma\sigma^*$-Übergängen häufig ungewiß. Bei Ethylen, Propen, Cyclopropan und Cyclopropen wurden solche Anregungen zweifelsfrei identifiziert [76,81,84,64,71]. Bei Benzvalen [96] wurden der ersten Bande zumindest zwei Übergänge zugeordnet, davon ein verbotener $\pi\sigma^*$- oder $\sigma\pi^*$-Übergang der Symmetrie A_2. Auf das Problem der Rydbergzustände ist bereits im vorangehenden Abschnitt eingegangen worden; neben Ethylen finden sich weitere Beispiele für Rydberg-Übergänge, die sich mit $\pi\sigma^*$-Anregungen korrelieren lassen, bei Butadien und Norbornadien. - Beim Cyclobutadien favorisieren die LNDO/S-ETEs (und VIPs [50]) stark verzerrte rechteckige Geometrien.

Auf VIPs soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Anzumerken ist aber, daβ die LNDO/S-Orbitalenergien, ähnlich wie bei ab-initio-Rechnungen, im allgemeinen zu tief liegen. Diese werden durch das Störungs-CI so korrigiert, daβ gute VIPs resultieren [50].

Tabelle 3.10 zeigt für LNDO/S, CNDO/S und MNDO die SCF-Dipolmomente für 10 Kohlenwasserstoffe. Wie die Statistik (ebenfalls in Tabelle 3.10) zeigt, führt der Einschluβ von CI bei LNDO/S nur zu geringfügigen Verbesserungen, am stärksten bei Azulen. Die mit den verschiedenen Verfahren berechneten Dipolmomente sind qualitativ gleichwertig. Die besten Ergebnisse ergeben sich für MNDO und LNDO/S-CI.

Tabelle 3.8 LNDO/S-, CNDO/S- und beobachtete ETEs (Intensitäten [a]). Alle Energien in eV .

Molekül; Bezeichnung des angeregten Zust.	LNDO/S VO	LNDO/S PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	CNDO/S SECI	Fehler	beobachtet[b]	Referenzen[c]
Ethylen, D_{2h}		T=0.003						79)
$^1B_{2g}$, $(\pi\sigma^*)$	7.68	7.73(0)	-	8.04	7.94(0)		(7.25[d])	VUV 66)
$^1B_{1u}$, V, $(\pi\pi^*)$	7.73	7.82(0.463)	*0.17	8.25	6.40(0.427)	1.25	7.65(0.34), 7.66, 7.7, 7.8	VUV 66), EI 76,67), II 80)
$^1B_{1g}$, $(\sigma\pi^*)$	8.84	8.85(0)	0.18	7.71	7.71(0)	1.32	9.03, 9.0-9.5	EI 76), MCD 81)
$^3B_{1u}$, T, $(\pi\pi^*)$	4.35	4.59(0)	*0.19	2.86	2.86(0)	1.54	4.4, 4.6, 4.3	EI 67), Chl-Ox 82), II 80)
Propen(cis gauche), C_s		T=0.005						
$^1A''$, $(\pi\sigma^*)$	7.35	7.30(0.002)	-	7.75	7.60(0)	-	-	83)
$^1A'$, V, $(\pi\pi^*)$	7.43	7.33(0.523)	0.14	7.65	6.57(0.478)	0.64	7.19(0.32), 7.21	VUV 78), 84)
$^1A''$, $(\pi\sigma(CH_3)^*)$	8.69	8.41(0.032)	0.14	8.27	7.69(0.002)	0.86	8.55 (stark)	VUV 84)
$^3A'$, T, $(\pi\pi^*)$	4.44	4.50(0)	-			-	-	
cis-2-Buten, C_{2V}		T=0.007						
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.97	6.95(0)	-	7.45	$7.33(4\cdot10^{-5})$[e]	-	-	83,85)[f]
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	7.13	7.00(0.575)	0.13	7.34	6.97(0.687)	0.16	7.13(0.59), 7.10 7.2-7.5	VUV 78,66), II, 80)
$^3B_2$, T, $(\pi\pi^*)$	4.41	4.40(0)	0.20	2.73	2.55(0)	1.65	4.2	II 80)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 2 -

Molekül; Bezeichnung des angeregten Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b]	Referenzen[c]
trans-2-Buten, C_{2h}		T=0.007						
^1B_g, $(\pi\sigma^*)$	6.93	6.89(0)		7.52	7.44(0)			83,85)[f]
^1B_u,V, $(\pi\pi^*)$	7.13	6.99(0.579)	0.09	7.33	6.90(0.674)	0.18	7.08(0.32),6.97, 7.5	VUV, 78,66) II 80)
^3B_u,T, $(\pi\pi^*)$	4.42	4.40(0)	0.20	2.73	2.55(0)	1.65	4.2	II 80)
Isobuten, C_{2V}		T=0.008						86)
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	7.27	7.07(0.550)	0.33	7.50	7.25(0.651)	0.51	6.74(0.39), 6.68	VUV 78,66)
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	7.15	7.12(0.007)	-	7.57	7.52(0)[g]	-	-	
$^3B_1$,T, $(\pi\pi^*)$	4.51	4.52(0)	-	2.83	2.70(0)	-	-	
Tetramethylethylen, D_{2h}		T=0.008						
$^1B_{2g}$, $(\pi\sigma^*)$	6.54	6.48(0)	-	7.27	7.15(0)[h]	-	-	86)[f]
$^1B_{1u}$, V, $(\pi\pi^*)$	6.68	6.50(0.720)	0.13	6.80	6.60(0.644)	0.03	6.63(0.45),6.61	VUV 78,66)
$^3B_{1u}$, T, $(\pi\pi^*)$	4.27	4.32(0)	-	2.51	2.31(0)	-	-	

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 3 -

Molekül; Bezeichnung des angeregten Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b]	Referenzen[c]
trans-Butadien, C_{2h}		T=0.007						79)
^1B_u, V, $(\pi\pi^*)$	6.35	6.17(0.878)	*0.24	6.08	5.94(0.980)	0.04	5.93(0.53), 5.92, 6.1	VUV 87), EI 88) II 80)
^1A_u, $(\pi\sigma^*)$	6.68	6.49(0.0007)	0.24	7.97	7.41(0.004)	1.16	6.25[d]	EI 88)
^1B_g, $(\pi\sigma^*)$	7.57	7.21(0)	-	6.69	6.84($4\cdot10^{-6}$)[i]	-	-	
^1A_g, V, $(\pi\pi^*)$	7.98	7.23(0)[j]	0.05	7.30	6.98(0)	0.30	7.28	EI 88)
^3B_u, T, $(\pi\pi^*)$	4.06	3.67(0)	0.45	2.78	2.11(0)	1.11	3.22	EI 88)
^3A_g, T, $(\pi\pi^*)$	6.35	5.16(0)[j]	0.25	4.79	3.39(0)	1.52	4.91	EI 88)
Cyclopropan, D_{3h}		T=0.005						89)
$^1A'_2$, $(\sigma\sigma^*)$	9.25	9.14(0)	*0.47	10.36	9.81(0)	1.14	8.67	VUV 64)
$^1A_1$, $(\sigma\sigma^*)$	-	9.23($2\cdot10^{-5}$)	-	-	11.27(0)	-	-	
$^1E'$, $(\sigma\sigma^*)$	9.38	9.38($9\cdot10^{-4}$)[j]	-	11.13	10.67(0.040)	-	-	
$^1E'$, $(\sigma\sigma^*)$	10.27	10.16(0.092)[j]	0.01	10.96	9.75(0.300)[k]	-	10.17	VUV 64)
Cyclopropen, C_{2V}		T = 0.005						90)
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.45	6.38(0)[d]	0.07	6.11	6.01(0)	0.44	6.45(ε≈1000)	VUV 71)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	7.15	6.99(0.232)	*0.20	6.96	4.91(0.130)	1.54	7.19(ε≈3000), 7.0	VUV 71), II 91)
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	7.16	7.06($1\cdot10^{-6}$)	-	8.39	8.03(0.035)	-	-	

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 4 -

Molekül; Bezeichnung des angeregten Zustandes	LNDO/S VO	LNDO/S PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	CNDO/S SECI	Fehler	beobachtet b)	Referenzen c)
$^1B_1'$, $(\sigma\pi^*)$	7.18	7.26(0.005)	-	6.00	5.99(0.003)	-	-	
$^1A_1'$, $(\sigma\sigma^*)$	8.82	8.52(0.119)	0.46	-	- l)	-	8.06 (strong)	VUV 71)
$^3B_2$,T, $(\pi\pi^*)$	4.54	4.57(0)	0.41	2.55	2.39(0)	1.77	4.16	II 91)
Cyclobuten, C_{2V}		T=0.005						92)
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.51	6.50(0)	-	7.19	6.38(0.006) m)	-	-	
$^1B_2$,V, $(\pi\pi^*)$	7.02	7.12(0.360)	0.09	6.41	6.23(0.348)	0.80	7.03(0.28), 7.2	VUV 78), II91)
$^3B_2$,T, $(\pi\pi^*)$	4.16	4.27(0)	0.04	2.52	2.41(0)	1.82	4.23	II 91)
Cyclopenten, C_S		T=0.007						93)
$^1A''$, $(\pi\sigma^*)$	6.73	6.46(0.002) j)	-	7.17	$7.23(8\cdot 10^{-5})$ n)	-	-	
$^1A''$,V, $(\pi\pi^*)$	6.90	6.94(0.483) j)	0.12	7.34	6.98(0.539)	0.02	7.06(0.32), 6.9	VUV 78), II91)
$^3A''$,T, $(\pi\pi^*)$	4.81	4.31(0) j)	0.16	2.68	2.49(0)	1.82	4.15	II 91)
Cyclohexen, C_2		T=0.007						94)
^1A, $(\pi\sigma^*)$	6.97	$6.64(2\cdot 10^{-4})$ n)	-	7.23	6.86(0.022) o)	-	-	
^1B,V, $(\pi\pi^*)$	7.09	6.95(0.544)	0.14	7.21	7.11(0.597)	0.30	6.81(0.38), 7.0-7.7	VUV 78), II91)
^3B,T, $(\pi\pi^*)$	4.43	4.33(0)	0.09	2.77	2.55(0)	1.69	4.24	II 59)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 5 -

Molekül; Bezeichnung des anger. Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b)]	Referenzen[c)]
Benzvalen, C_{2V}		T=0.007						
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	5.85	5.69(0)	-	6.33	6.10(0)	-		
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	6.16	5.83(0.015)	-	6.68	6.34(0.002)[n)p)]	-	5.71(0.069)	VUV 96)
$^1B_2$,V, $(\pi\pi^*)$	6.32	6.12(0.182)	-	5.90	5.62(0.183)	-		
Cyclobutadien, D_{2h} Geometrie I;II		T=0.005						97)[q)]
$^1B_{2g}$,V, $(\pi\pi^*)$	3.48; 2.50	3.75(0); 2.83(0)	0.32	3.42; 2.66	2.77(0); 2.01(0)	0.70	4.12;4.06-4.13 (ε≈100)	MUV 98,99)
$^1B_{3g}$, $(\pi\sigma^*)$	4.34; 3.89	4.30(0); 4.00(0)	-	5.91; 5.66	6.75(0); 5.49(0)	-	-	
^1A_g,Z, $(\pi\pi\pi^*\pi^*)$	5.80; 3.85	5.79(0); 4.08(0)	-	-	-[s)]	-	-	
$^1B_{2u}$, $(\pi\sigma^*)$	5.93; 5.61	5.85(0.049); 5.56(0.047)[j)]	-	4.81; 4.95	4.77(0.006); 4.93(0.005)[h)]	-	-	
$^1B_{1g}$, $(\pi\sigma^*)$	6.79; 6.22	6.48(0); 6.00(0)	-	-	-[s)]	-	-	
$^1B_{1u}$,V, $(\pi\pi^*)$	6.98; 6.49	6.61(0.206); 6.22(0.207)	-	6.35; 5.97	5.61(0.194); 5.15(0.179)	-	-	
$^3B_{2g}$,T, $(\pi\pi^*)$	2.33; 1.35	2.41(0); 1.50(0)	-	1.08; 0.33	0.71(0); 0.00(0)	-	-	

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 6 -

Molekül; Bezeichnung des anger. Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b]	Referenzen[c]
Cyclobutadien, D_{4h}[r]								
^3E_g, $(\pi\sigma^*)$	2.93	2.91(0)	-	-	-[s]	-	-	
^3E_u, $(\pi\pi^*)$	3.64	3.45(0)	-	3.15	2.73	-	-	
Cyclopentadien, C_{2v}		T=0.008						100)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	5.06	5.06(0.139)	*0.27	5.44	5.26(0.239)	0.07	5.33(0.07), 5.34	VUV 74,101)
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	5.86	5.73(0)	-	8.01	7.40(0)[t]	-	-	
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	6.05	5.85(0.0001)	-	7.77	7.46(0.001)[u]	-	-	
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	7.53	6.45(0.004)	*0.20	6.88	6.28(0.033)	0.03	6.25	VUV 74)
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	8.08	7.91(0.777)[u]	0.25	7.76	8.00(0.969)	0.10	8.06(stark)	VUV 78)
$^3B_2$, T, $(\pi\pi^*)$	3.47	3.25(0)	0.15	2.49	2.04(0)	1.06	3.1	Chl-OX 82)
1,3-Cyclohexadien, C_2		T=0.008						102)
^1B, B, $(\pi\pi^*)$	5.26	5.08(0.140)[j]	0.08	5.11	4.88(0.263)	0.12	5.00(0.135)	VUV 101)
^1B, $(\pi\sigma^*)$	5.64	5.55(0.150)[j]	-	5.81	5.69(0.080)[n]	-	-	
^1B, $(\pi\sigma^*)$	6.47	6.24(0.002)	-	7.65	7.09(0.004)	-	-	
^1A, $(\pi\sigma^*)$	7.08	6.44(0.007)[v]	-	6.80	6.30(0.0025)[n]	-	-	
^1A, V, $(\pi\pi^*)$	7.24	6.74(0.038)[v]	-	6.72	6.19(0.033)	-	-	

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 7 -

Molekül; Bezeichnung des anger. Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b)]	Referenzen[c)]
$^1A, V, (\pi\pi^*)$	8.20	7.81(0.240)[u)v)]	0.25	7.50	8.02(0.800)[u)]	0.04	8.06 (stark)	VUV 78)
$^3B, T, (\pi\pi^*)$	3.90	3.41(0)	0.51	2.42	1.80(0)	1.10	2.9	Chl-Ox 82)
1,4-Cyclohexadien, D_{2h}		T=0.007						102)[w)]
$^1B_{1g}$, $(\pi\sigma^*)$	6.61	6.38(0)	-	-	-[s)]	-	-	
$^1B_{2g}, V, (\pi\pi^*)$	6.90	6.68(0)[j)]	-	5.88	5.82(0)	-	-	
$^1B_{3u}, V, (\pi\pi^*)$	7.20	6.80(0.630)	-	6.66	6.33(0.185)	-	}	
$^1B_{2g}, V, (\pi\pi^*)$	7.40	7.40(0)[j)u)]	-	7.57	7.54(0)[u)]	-	} 7.93 (sehr stark, breit)	VUV 78)
$^1B_{3u}, V, (\pi\pi^*)$	8.11	7.79(0.213)	-	7.56	7.79(1.184)[u)]	-	}	
Dewar-Benzol, C_{2V}		T=0.007						MNDO opt. Geometrie
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	5.95	5.76(0)[v)]	-	7.26	6.84(0)[n)u)]	-	-	
$^1B_1, (\pi\pi^*/\pi\sigma^*)$	6.25	5.87(0.053)[v)]	-	6.81	5.94(0.045)[n)]	-	}	
$^1A_2, V, (\pi\pi^*)$	6.24	6.02(0)[v)]	-	5.52	5.23(0)	-	} 6.05(0.023)	VUV 103)
$^1B_1, (\pi\sigma^*/\pi\pi^*)$	6.29	6.16(0.149)[v)]	-	6.09	5.48(0.012)[n)]	-	}	
$^1A_2, V, (\pi\pi^*)$	6.66	6.71(0)[v)]	-	6.25	5.97(0)	-	-	
$^1B_1, V, (\pi\pi^*)$	7.18	7.02(0.181)[v)]	0.32	6.68	6.98(0.470)[u)]	0.28	6.70(0.04)	VUV 103)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 8 -

Molekül; Bezeichnung des anger. Zustandes	LNDO/S VO	PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	SECI	Fehler	beobachtet[b]	Referenzen[c]
Norbornadien, C_{2v}		T=0.008						104)
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	5.55	5.38(0)	-	5.09	4.93(0)[x]	-	-	
$^1B_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.31	5.97(0.002)[j]	0.09	6.10	5.41(0.004)[x]	0.48	5.88($\varepsilon\approx2500$)[d]	VUV 78,105)
$^1A_2$, V, $(\pi\pi^*)$	6.37	6.19(0)	-	6.38	6.28(0)	-	(5.8,6.2)	VUV 78,105)
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	6.47	6.24(0.008)	-	7.40	6.87(0)[y]	-	-	
$^1A_1$, $(\pi\sigma^*)$	7.06	6.78(0.019)	0.09	7.95	7.13(0.027)[g,n]	.42	6.69($\varepsilon\approx55000$)	VUV 78,105)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	6.88	6.84(0.451)[j]	0.02	6.35	6.68(0.605)	0.14	6.82($\varepsilon\approx60000$)	VUV 78,105)
Dimethylencyclobuten, C_{2V}		T=0.007						106)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	5.55	5.16(0.310)[j]	0.00	5.20	4.94(0.220)	0.22	5.16($\log\varepsilon=4.2$)	VUV 107)
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.31	5.26(0)	-	6.34	6.06(0)[n]	-	-	
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	6.37	5.43($2\cdot10^{-4}$)[j]	.40	5.63	5.01(0.017)	0.82	5.83($\log\varepsilon=4.8$)	VUV 107)
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	6.47	6.08(0.001)	-	6.08	6.01(0.008)[n]	-	-	
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	6.61	6.41(0.498)[j]	} .40	5.77	6.20(0.632)	} 0.23	} 6.05($\log\varepsilon=5.0$)	
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	6.49	6.50(0.397)[j]		6.29	6.36(0.790)[u]			VUV 107)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 9 -

Molekül; Bezeichnung des anger. Zustandes	LNDO/S VO	LNDO/S PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	CNDO/S SECI	Fehler	beobachtet[b)]	Referenzen[c)]
Fulven, C_{2V}		T=0.008						108)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	3.93	3.67(0.027)[j)]	0.23	3.72	3.64(0.036)	0.20	3.44(0.004), 3.44(0.008)	VUV 109,110)
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	5.88	5.35(0.389)[j)]	0.07	5.59	5.19(0.422)	0.09	5.28, 5.28(0.34)	VUV 109,110)
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	5.79	5.60(0.001)	-	-	-[s)]	-	-	
$^1A_2$, $(\pi\sigma^*)$	6.25	5.65(0)	-	6.04	5.92(0)[n)]	-	-	
$^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$	6.46	6.31(0.003)	0.17	6.41	6.13(0.008)[n)]	0.01	6.14	VUV 109)
$^1A_1$, V, $(\pi\pi^*)$	7.33	6.95(0.365)[j)]	} .05	6.74	6.82(1.116)	} 0.27	} 7.01	VUV 109)
$^1B_2$, V, $(\pi\pi^*)$	7.68	6.98(0.098)[j)]		6.68	6.66(0.211)			
Benzol, D_{6h}		T=0.008						79)
$^1B_{2u}$, ^1L_b, $(\pi\pi^*)$	6.46	4.86(0)[j)]	*0.07	5.86	4.84(0)	0.09	4.93, 4.72, 4.71(0.002), 4.87	EI 69), VUV111) Alk 112,113)
$^1B_{1u}$, ^1L_a, $(\pi\pi^*)$	6.62	5.89(.0003)[j)]	*0.32	6.48	$6.07(1\ 10^{-6})$	0.14	6.21, 6.08(0.094), 5.96(0.10), 6.08	EI 69), VUV111) Alk 112,113)
$^1E_{2u}$, $(\pi\sigma^*)$	6.31	6.10(0)	-	6.94	6.74(0)	-	-	
$^1E_{1u}$, ^1B, $(\pi\pi^*)$	6.46/ 6.62	6.98(0.852)[j)]	*0.02	5.86/ 6.48	6.81(1.071)[u)]	0.15	6.96, 6.98(0.88), 6.77(0.69), 6.73	EI 69), VUV111) Alk 112,113)
$^3B_{1u}$, ^3L_a, $(\pi\pi^*)$	4.57	4.09(0)[j)]	*0.14	3.55	2.60(0)	1.35	3.95	EI 70)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 10 -

Molekül; Bezeichnung des angeregten Zustandes	LNDO/S VO	LNDO/S PERTCI	Fehler	CNDO/S VO	CNDO/S SECI	Fehler	beobachtet[b)]	Referenzen[c)]
$^3E_{2u}$, B, ($\pi\pi^*$)	4.57/ 5.08	4.80(0)[j)]	*0.05	3.55/ 4.40	3.98(0)	0.77	4.75	EI 70)
$^3B_{2u}$, ^3L_b, ($\pi\pi^*$)	5.08	5.75(0)[j)]	*0.15	4.40	4.84(0)	0.76	5.60	EI 70)
Toluol, C_S		T=0.008						79)
$^1A'$, ^1L_b, ($\pi\pi^*$)	6.36	4.78(0.002)[z)]	0.06	5.63	4.74(0.005)	0.02)	4.72 (ε=260)	Alk 113)
$^1A'$, ^1L_a, ($\pi\pi^*$)	6.38	5.76(0.020)[z)]	0.17	6.20	5.92(0.043)	0.02	5.93(0.12),5.96	Alk 78,113)
$^1A'$, ^1B_b, ($\pi\pi^*$)	6.56	6.84(0.858)[z)]	} .29	6.46	6.69(1.046)[u)]	} .13	} 6.57(1.09), 6.57	Alk 78,113)
$^1A'$, ^1B_a, ($\pi\pi^*$)	6.57	6.87(0.745)[z)]		5.92	6.70(1.046)			
Azulen, C_{2V}		T=0.008						114)
$^1B_2$, ^1L_b, ($\pi\pi^*$)	2.88	2.13(0.009)[j)]	0.00	2.60	2.34(0.022)	0.21	2.13(ε=325), 1.79(0.009)	Alk 113,115)
$^1A_1$, ^1L_a, ($\pi\pi^*$)	4.42	3.50(0.067)[j)]	0.13	4.60	4.41(0.240)	0.78	3.63(ε=4,600), 3.51(0.08)	Alk 113,115)
$^1B_1$, ($\pi\sigma^*$)	4.63	4.39(0)	-	-	-[s)]	-	-	-
$^1B_2$, ^1B_b, ($\pi\pi^*$)	5.15	4.50(0.179)[j)]	0.00	4.59	4.59(0.981)[p)]	0.09	4.50(ε=52,000), 4.54(1.10)	Alk 113,115)
$^1A_1$, ^1B_a, ($\pi\pi^*$)	4.98	4.99(1.226)[j)]	0.23	6.01	5.72(0.001)[g)]	0.50	5.22(ε=17,600), 5.24(0.38)	Alk 113,115)

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 11 - : Anmerkungen

a) Oszillatorenstärken f, falls nicht anders angegeben.

b) Geschätzte Werte werden in Klammern angegeben.

c) Die angegebenen Abkürzungen kennzeichnen die angewandten experimentellen Methoden:

VUV Vakkum-UV-Spektroskopie;

Lm UV-Spektrospkopie unter Verwendung des Lösungsmittels Lm, ALK: Alkane als Lm (Hexan, Heptan ...), Chl-Ox: $CHCl_3$ unter O_2-Druck.

EI Electron-Impact-Spectroskopie;

II Ion-Impact-Spektroskopie;

MCD Mole_kularer-Circular-Dichroismus-Spektroskopie;

MUV Tieftemperatur-Matrix-UV-Spektroskopie.

d) Entspricht einem beobachteten Rydbergzustand.

e) Symmetrie $^1B_1$, $(\pi\sigma^*)$.

f) Die Molekülgeometrie wurde unter Verwendung der angegebenen Strukturdaten anderer Moleküle berechnet.

g) Symmetrie $^1B_2$.

h) Symmetrie $^1B_{1g}$, $(\sigma\pi^*)$.

i) Symmetrie ^1A_u, $(\sigma\pi^*)$.

j) Selektion 2M2S.

k) Symmetrie $^1E''$, $(\sigma\pi^*)$.

l) CNDO/S gibt hier zwei $^1A_2$, $(\sigma\pi^*)$-ETEs: 6.27(0), 7.07(0); das niedrigste $^1A_1$-ETE liegt bei 10.27.

Tabelle 3.8 Fortsetzung - 12 -

m) Symmetrie $^1B_1$, $(\sigma\pi^*)$.

n) $(\sigma\pi^*)$ statt $(\pi\sigma^*)$.

o) Symmetrie ^1B, $(\sigma\pi^*)$.

p) Symmetrie $^1A_1$, $(\pi\sigma^*)$.

q) Geometrie I aus STO-3G-Rechnungen (Å): 1.313/1.569 für die kurze/lange C-C-Bindung; Geometrie II aus CNDO/S-Rechnungen (Å): 1.349/1.515; ebenso die quadratische Geometrie (Å): 1.435/1.435 (zum Vergleich STO-3G: 1.431/1.431).

r) Alle Energien relativ zum Triplettgrundzustand.

s) Kein energietiefer Zustand dieser Symmetrie vorhanden.

t) CNDO/S gibt noch folgende tiefe Übergänge: Symmetrie $^1A_2$, $(\sigma\pi^*)$, 7.33(0); Symmetrie $^1B_1$, $(\sigma\pi^*)$ 7.10(0.002), 7.19(0.13)

u) Weitere Zustände kleiner Oszillatorstärke zwischen diesem und dem nächsttieferen Übergang wurden in der Tabelle nicht aufgeführt.

v) Selektion 3M3S.

w) Als planar angenommen auf Grund von MINDO/3-,MNDO-Ergebnissen

x) $(\pi\pi^*)$ statt $(\pi\sigma^*)$.

y) Symmetrie $^1A_2$, $(\sigma\pi^*)$.

z) Selektion 4M4S; nur $(\pi\pi^*)$-Zustände berechnet.

Tabelle 3.9 Statistik für die LNDO/S- und CNDO/S-ETEs [a]

	LNDO/S			CNDO/S[b]		
	n	Δ	σ	n	Δ	σ
Tripletts	14	0.21	0.26	14	1.40	1.50
$\pi\pi^*$-Singuletts[c]	24	0.16	0.21	24	0.19	0.29
Singuletts	44	0.16	0.21	42	0.36	0.54
alle ETEs	58	0.17	0.22	56	0.62	0.87

a) Zur Zeichenerklärung siehe die Fußnoten zu Tabelle 3.5 .

b) Bei CNDO/S konnten einige Singuletts nicht zugeordnet werden.

c) Siehe Text .

Tabelle 3.10 Berechnete und beobachtete Dipolmomente (Debye)

Molekül	LNDO/S	-CI	CNDO/S	MNDO	beobachtet	Referenzen
Propen	0.36	0.34	0.61	0.04	0.37	116)
Cyclopropen	0.57	0.54	0.47	0.48	0.45	116)
Cyclobuten	0.01	0.00	0.35	0.12	0.13	116)
Cyclopenten	0.07	0.07	0.33	0.05	0.20	116)
Benzvalen	0.50	0.49	1.40	0.50	0.88	95)
Cyclopentadien	0.16	0.17	0.66	0.18	0.42	116)
Dimethylen-cyclobuten	0.97	0.92	0.97	0.22	0.62	117)
Fulven	0.08	0.05	0.85	0.69	0.42	108)
Toluol	0.19	0.19	0.40	0.06	0.36	116)
Azulen	2.23	1.96	2.62	1.62	1.08	118)
Statistik[a)]						
Δ	0.30	0.27	0.37	0.27		
σ	0.45	0.38	0.59	0.32		

a) Zur Zeichenerklärung siehe die Fußnoten zu Tabelle 3.5.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues semiempirisches Valenzelektronenverfahren (LNDO/S) zur Berechnung elektronischer Anregungsenergien (und vertikaler Ionisierungspotentiale) entwickelt und für Kohlenwasserstoffe parametrisiert. Ausgehend von semiempirischen SCF-Rechnungen werden für den Grundzustand und die angeregten Zustände approximierte CI-Rechnungen durchgeführt , um den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Anregungsenergien weitgehen zu berücksichtigen.

Unser semiempirisches Modell unterscheidet sich von den bekannten Valenzelektronenverfahren dadurch, daß die semiempirischen Näherungen für die Zweizentrenintegrale im zweiatomigen lokalen statt im molekularen Koordinatensystem durchgeführt werden. Dadurch können Coulombintegrale zwischen verschiedenen AOs bei Wahrung der Rotationsinvarianz unterschieden werden. Bei den Zweizentrencoreenergieintegralen wird das Kappa-Parameter-Konzept des CNDO/S-Verfahrens verallgemeinert.

Die Singulett- und Triplettenergien der verschiedenen Zustände werden durch CI-Störungsrechnungen ermittelt. Dazu wurden in expliziter Form die Matrixelemente für die Singulett- und Triplett-Konfigurationen berechnet, die sich von der SCF-Determinante durch maximal drei Anregungen unterscheiden.

Für jeden Zustand werden ausgehend von einem Satz von Hauptkonfigurationen alle Zweifachanregungen relativ zu diesen erzeugt und durch ein Selektionsverfahren die wichtigsten für eine explizite CI-Rechnung ausgewählt. Die restlichen Konfigurationen werden durch die Brillouin-Wigner-Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt.

Das Verfahren liefert gute Anregungsenergien sowohl für Singulett- als auch für Triplettzustände bei einer Vielzahl von Molekülen und ist auch in den Fällen anwendbar, in denen

bekannte Verfahren (CNDO/S) versagen. Neben guten vertikalen Ionisierungspotentialen werden auch zufriedenstellende Dipolmomente berechnet.

Der Formalismus des Verfahrens wurde so allgemein gehalten, daß ohne Schwierigkeiten auch andere Elemente eingeschlossen werden können. Diese Erweiterung erscheint wünschenswert, da in Molekülen mit Heteroatomen durch einsame Elektronenpaare starke Korrelationseffekte bei Anregungsenergien, Ionisierungspotentialen und Dipolmomenten auftreten.

5. Anhang

A1 Definition der Singulett- und Triplett-Konfigurationen

In der CI-Rechnung wird eine Basis spin-adaptierter Konfigurationen verwendet (vergl. Abschnitt 2.3). Diese Arbeit beschränkt sich auf Singulett (S=0)- und Triplett (S=1)-Konfigurationen.

Jede Slater-Determinante wird durch Angabe all ihrer (Spin-) MOs, d. h. aller Ortsfunktionen und aller Spinfunktionen, eindeutig beschrieben. Der Ortsanteil der Determinante wird durch die Anregungsindices festgelegt. In dieser Arbeit werden alle Einfach-, Zweifach-, und Dreifachanregungen berücksichtigt.

Die Festlegung des Spinanteils der Slater-Determinante erfolgt durch die Angabe der Spinfunktionen der einfach besetzten Ortsfunktionen. Je nach der Zahl der ungepaarten Elektronen (0, 2, 4 oder 6) sind (für den Eigenwert $M_S=0$ des Spinkomponentenoperators $\underline{S}_z$) bei festgelegten Ortsfunktionen 0, 2, 6 oder 20 verschiedene Permutationen der Spinfunktionen und die gleiche Anzahl verschiedener Determinanten möglich. Die verschiedenen Spinpermutationen werden willkürlich gemäß Tabelle A1.1 durch die Buchstaben A,...,S gekennzeichnet. Mit dieser Tabelle ist jede Determinante definiert; z. B. gilt

$$|B,^{uvw}_{ijj}\rangle = |\ldots\bar{i}u\bar{v}wk\bar{k}\ldots| \ .$$

Nach der Verzweigungsregel [6)] kombinieren die Determinanten mit 0, 2, 4, 6 ungepaarten Elektronen zu 1, 1, 2, 5 Singulett- bzw. zu 0, 1, 3, 9 Triplett-Konfigurationen.

Zur eindeutigen Definition einer spin-adaptierten Konfiguration gehört neben der Angabe der Anregung noch die Festlegung der Linearkombination der Slater-Determinanten. Dies erfolgt durch die Angabe des Gesamtspins S und wieder willkürlich gemäß Tabelle A 1.2 durch Angabe der Ziffern T=1,...23 (bezeichnet als "Typ" der Konfiguration); schematisch: Konfiguration $|X\rangle = |S,T,^{uvw}_{ijk}\rangle$. So bedeutet z. B. nach Tabelle A 1.2:

$$|1,1,^{u}_{i}\rangle = 2^{-1/2}\ \{\ |A,^{u}_{i}\rangle + |B,^{u}_{i}\rangle\ \}\ . \qquad \text{(A1.1)}$$

Im folgenden wird, wenn Verwechslungen ausgeschlossen sind, die Angabe der Anregung ausgelassen; also z. B. $|X\rangle = |S,T\rangle$.

Die Linearkombinationen für die Typen 0-6 (0,2,4 ungepaarte Elektronen) sind der Literatur entnommen [51-54]. Das fehlende Triplett Typ 7 wurde durch Diagonalisierung der Matrix des $\underline{S}^2$-Operators bezüglich der Basis der sechs Slater-Determinanten mit 4 ungepaarten Elektronen (vergl. Tabelle Al.1) erhalten, bei der auch die Singulett- und Triplett-Typen 5 und 6 resultieren. Die Linearkombinationen für die Dreifachanregungen mit den Typen 8 bzw. 9, 10, 11 und 12, 13, 14 entsprechen denen der Typen 1 bzw. 5, 6,7. Die Linearkombinationen für die Typen 15 bis 23 (6 ungepaarte Elektronen) wurden nach dem Clebsch-Gordan-Koeffizienten-Verfahren [6c] berechnet.

Tabelle A1.1 Definition der Slater-Determinanten, aus denen sich die spin-adaptierten Konfigurationen aufbauen.

Zahl der ungepaarten El.:	0	0	2	2	2
Anregung:	keine	uu ii	u i	uv ii	uu ij
Spinpermutation :					
A	$\vert ..i\bar{i}j\bar{j}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..u\bar{u}j\bar{j}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..i\bar{u}j\bar{j}k\bar{k}..$	$\vert ..u\bar{v}j\bar{j}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..i\bar{j}u\bar{u}k\bar{k}.. \vert$
B			$\vert ..\bar{i}u.. \vert$	$\vert ..\bar{u}v... \vert$	$\vert ..\bar{i}ju\bar{u}.. \vert$

Zahl der ungepaarten El.:	2	4	4	4	6
Anregung :	uvv ijj	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uvw ijk
Spinpermutation :					
A	$\vert ..i\bar{u}v\bar{v}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..i\bar{j}u\bar{v}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..i\bar{u}v\bar{w}k\bar{k}.. \vert$	$\vert ..i\bar{j}k\bar{u}v\bar{v}.. \vert$	$\vert ..ijk\bar{u}\bar{v}\bar{w}.. \vert$
B	$\vert ..\bar{i}u... \vert$	$\vert ..\bar{i}j\bar{u}v... \vert$	$\vert ..\bar{i}u\bar{v}w... \vert$	$\vert ..\bar{i}j\bar{k}u... \vert$	$\vert ..\bar{i}\bar{j}\bar{k}uvw.. \vert$
C		$\vert ..\bar{i}ju\bar{v}... \vert$	$\vert ..\bar{i}uv\bar{w}... \vert$	$\vert ..\bar{i}jk\bar{u}... \vert$	$\vert ..ij\bar{k}\bar{u}\bar{v}w... \vert$
D		$\vert ..i\bar{j}\bar{u}v... \vert$	$\vert ..i\bar{u}\bar{v}w... \vert$	$\vert ..i\bar{j}\bar{k}u... \vert$	$\vert ..ij\bar{k}\bar{u}v\bar{w}... \vert$
E		$\vert ..ij\bar{u}\bar{v}... \vert$	$\vert ..iu\bar{v}\bar{w}... \vert$	$\vert ..ij\bar{k}\bar{u}... \vert$	$\vert ..ij\bar{k}u\bar{v}\bar{w}... \vert$
F		$\vert ..\bar{i}\bar{j}uv... \vert$	$\vert ..\bar{i}\bar{u}vw... \vert$	$\vert ..\bar{i}\bar{j}ku... \vert$	$\vert ..i\bar{j}k\bar{u}\bar{v}w... \vert$
G					$\vert ..i\bar{j}k\bar{u}v\bar{w}... \vert$
H					$\vert ..i\bar{j}ku\bar{v}\bar{w}... \vert$
I					$\vert ..\bar{i}jk\bar{u}\bar{v}w... \vert$
J					$\vert ..\bar{i}jku\bar{v}\bar{w}... \vert$

Fortsetzung Tabelle A1.1

K	$..\bar{i}jk\bar{u}v\bar{w}..$
L	$..i\bar{j}\bar{k}uv\bar{w}..$
M	$..i\bar{j}\bar{k}u\bar{v}w..$
N	$..i\bar{j}\bar{k}\bar{u}vw..$
O	$..\bar{i}j\bar{k}uv\bar{w}..$
P	$..\bar{i}j\bar{k}u\bar{v}w..$
Q	$..\bar{i}j\bar{k}\bar{u}vw..$
R	$..\bar{i}\bar{j}kuv\bar{w}..$
S	$..\bar{i}\bar{j}ku\bar{v}w..$
T	$..\bar{i}\bar{j}k\bar{u}vw..$

<u>Tab. A1.2</u> Definition der spin-adaptierten Konfigurationen

$$|S,T\rangle = (1/\sqrt{K}) \sum_X c_X \, |X\rangle$$

S	0		0				0			0			0				
T	0	2	1	3	4	8	5	9	12	6	10	13	15	16	17	18	19
Anregung	keine	uu ii	u i	uv ii	uu ij	uvv ijj	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uvw ijk				
K	1		2				4			12			36	72	24	24	8
	$c_X=$																
X=																	
A	1		1				1			1			3	0	0	0	0
B			-1				1			-1			-3	0	0	0	0
C							-1			-1			-1	-2	-2	0	0
D							-1			-1			-1	-2	2	0	0
E							0			2			-1	4	0	0	0
F							0			2			-1	1	1	-1	-1
G													-1	1	-1	-1	1
H													-1	-2	0	2	0
I													-1	1	1	1	1
J													-1	1	-1	1	-1
K													-1	-2	0	-2	0
L													1	-1	-1	-1	-1
M													1	-1	1	-1	1
N													1	2	0	2	0
O													1	-1	-1	1	1
P													1	-1	1	1	-1
Q													1	2	0	-2	0
R													1	2	2	0	0
S													1	2	-2	0	0
T													1	-4	0	0	0

Fortsetzung zu Tabelle A1.2

S	1				1			1			1			1								
T	1	3	4	8	5	9	12	6	10	13	7	11	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Anregung	u i	uv ii	uu ij	uvv ijj	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uv ij	uvw ijj	uvv ijk	uvw ijk								
K	2				4			4			2			36	72	24	24	8	120	72	36	12
X=	C_X=																					
A	1				-1			-1			0			3	0	0	0	0	3	3	0	0
B	1				1			1			0			3	0	0	0	0	3	3	0	0
C					1			-1			0			1	2	2	0	0	-2	-2	-2	0
D					-1			1			0			-1	-2	2	0	0	-2	2	2	0
E					0			0			1			-1	4	0	0	0	3	-1	2	0
F					0			0			-1			1	-1	-1	1	1	-2	-2	1	-1
G														-1	1	-1	-1	1	-2	2	-1	1
H														-1	-2	0	2	0	3	-1	-1	1
I														1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	1	1
J														-1	1	-1	1	-1	-2	2	-1	-1
K														-1	-2	0	-2	0	3	-1	-1	-1
L														1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	1	1
M														-1	1	-1	1	-1	-2	2	-1	-1
N														-1	-2	0	-2	0	3	-1	-1	-1
O														1	-1	-1	1	1	-2	-2	1	-1
P														-1	1	-1	-1	1	-2	2	-1	1
Q														-1	-2	0	2	0	3	-1	-1	1
R														1	2	2	0	0	-2	-2	-2	0
S														-1	-2	2	0	0	-2	2	2	0
T														-1	4	0	0	0	3	-1	2	0

A2 CI-Matrixelemente für Singulett- und Triplett-Konfigurationen

Für das Matrixelement zweier Konfigurationen $| X >$ und $|Y >$ wird die Abkürzung (X,Y) definiert

$$< X | \underline{H} | Y > = f(X,Y) \cdot (X|Y) . \qquad (A2.1)$$

In Tabelle A2.1 sind für alle Typkombinationen die Vorfaktoren f (X,Y) angegeben.

Für Diagonalelemente wird die spezielle Abkürzung

$$(X) = < X | \underline{H} | X > - < 0,0 | \underline{H} | 0,0 > \qquad (A2.2)$$
$$= (X|X) f(X,X) - (0,0 | 0,0) \qquad (A2.3)$$

eingeführt. Energien werden also relativ zur Energie der Grundzustandsdeterminante angegeben.

Im folgenden sind die Diagonalelemente für alle Typen aufgelistet. Die Diagonalelemente der Typen 1 bis 14 wurden nach dem üblichen Verfahren [6d)] von Hand berechnet. Die der Typen 15 bis 23 (6 ungepaarte Elektronen) wurden mit einem von G. Lauer geschriebenen Programm [49)] berechnet, alle anderen mit Hilfe dieses Programmes überprüft. Die Diagonalelemente für die Typen 1 bis 6 sind aus der Literatur bekannt [51-55)]. Alle Matrixelemente wurden mit dem Schnelldrucker eines Computers ausgegeben. Aus drucktechnischen Gründen mußten tiefgestellte Indices durch Klammerung dargestellt werde, z. B. F_{ij} = F(ij). Die Anregungsindices erscheinen statt $_{ijk}^{uvw}$ in der Form ijk-uvw. Für die Orbitalenergie ε_i wurde E(i) und für δ_{ij} (Kroneckersymbol) d(ij) geschrieben.

Liste der Diagonalelemente :

```
(0,0)        = 0
(0,1,i-u)    = E(u)-E(i) -(ii,uu)+f(iu,iu)   ;mit f=(2,0)
(0,2,ii-uu)  = 2[E(u)-E(i)] +(ii,ii)+(uu,uu)-2[2(ii,uu)-(iu,iu)]
((0,3,ii-uv),(1,3))
    = E(u)+E(v)-2E(i) +(ii,ii)+(uu,vv)+s(uv,uv)-[2(ii,uu)-(iu,iu)]
    -[2(ii,vv)-(iv,iv)]     ;mit s=(1,-1)
((0,4,ij-uu),(1,4))
    = 2E(u)-E(i)-E(j) +(ii,jj)+s(ij,ij)+(uu,uu)-[2(ii,uu)-(iu,iu)]
    -[2(jj,uu)-(ju,ju)]     ;mit s=(1,-1)
((0,5,ij-uv),(1,5),(0,6),(1,6),(1,7))
    = E(u)+E(v)-E(i)-E(j) +(ii,jj)+s1(ij,ij)+(uu,vv)+s2(uv,uv)
    -[(ii,uu)-f(iu,iu)]-[(ii,vv)-f(iv,iv)]-[(jj,uu)-f(ju,ju)]
    -[(jj,vv)-f(jv,jv)]
    mit s1=(1,1,-1,-1,-1);s2=(1,-1,-1,1,-1);f=f'/2,f'=(1,1,3,1,2)
((0,8,ijj-uvv),(1,8))
    = 2E(v)+E(u)-2E(j)-E(i) +(jj,jj)+[2(ii,jj)-(ij,ij)]+(vv,vv)
    +[2(uu,vv)-(uv,uv)]-(ii,uu)+f(iu,iu)-[2(ii,vv)-(iv,iv)]
    -[2(jj,uu)-(ju,ju)]-[2(jj,vv)-(jv,jv)]     ;mit f=(2,0)
((0,9,ijj-uvw),(1,9),(0,10),(1,10),(1,11))
    = E(u)+E(v)+E(w)-E(i)-2E(j) +(jj,jj)+[2(ii,jj)-(ij,ij)]
    +[(uu,vv)-f1(uv,uv)]+[(uu,ww)-f1(uw,uw)]+[(vv,ww)+s(vw,vw)]
    -[(ii,uu)-f2(iu,iu)]-[(ii,vv)-f3(iv,iv)]-[(ii,ww)-f3(iw,iw)]
    -[2(jj,uu)-(ju,ju)]-[2(jj,vv)-(jv,jv)]-[2(jj,ww)-(jw,jw)]
    mit f1=f1'/2,f1'=(1,1,-1,1,0);f2=(2,2,0,0,0);f3=f3'/2,
    f3=(1,1,3,1,2);s=(1,-1,-1,1,-1)
((0,12,ijk-uvv),(1,12),(0,13),(1,13),(1,14))
    = 2E(v)+E(u)-E(i)-E(j)-E(k) +(ii,jj)+s(ij,ij)+(ii,kk)
    -f1(ik,ik)+(jj,kk)-f1(jk,jk)+(vv,vv)+[2(uu,vv)-(uv,uv)]
    -[(ii,uu)-f2(iu,iu)]-[2(ii,vv)-(iv,iv)]-[(jj,uu)-f2(ju,ju)]
    -[2(jj,vv)-(jv,jv)]-[(kk,uu)-f3(ku,ku)]-[2(kk,vv)-(kv,kv)]
    mit f1=f1'/2,f1'=(1,1,-1,1,0);f2=f2'/2,f2'=(1,1,3,1,2);
    f3=(2,0,0,2,0);s=(1,1,-1,-1,-1,)
((0,15,ijk-uvw),(1,15),(0,16),(1,16),(0,17),(1,17),(0,18),(1,18),
(0,19),(1,19),(1,20),(1,21),(1,22),(1,23))
    = E(u)+E(v)+E(w)-E(i)-E(j)-E(k) +(ii,jj)+(ii,kk)+(jj,kk)
    +(uu,vv)+(uu,ww)+(vv,ww)-(ii,uu)-(ii,vv)-(ii,ww)-(jj,uu)
    -(jj,vv)-(jj,ww)-(kk,uu)-(kk,vv)-(kk,ww)+f1(ij,ij)
    +f2[(ik,ik)+(jk,jk)]+f3(uv,uv)+f4(uw,uw)+f5(vw,vw)
    +f6[(iu,iu)+(ju,ju)]+f7[(iv,iv)+(jv,jv)]+f8[(iw,iw)+
    +(jw,jw)]+f9(ku,ku)+f10(kv,kv)+f11(kw,kw)
    mit f1=(-1,-1,-1,-1,-1,-1,1,1,1,1,-1,-1,-1,-1);
    f2=f2'/2,f2'=(-2,-2,1,1,1,1,-1,-1,-1,-1,-2,-2,1,-2);
    f3=(-1,-1,1/2,1/2,-1/2,-1/2,1/2,1/2,-1/2,-1/2,1/4,
    -1/4,-1,-1);
    f4=(-1,-1/3,1/2,-5/6,-1/2,-1/2,1/2,-5/6,-1/2,-1/2,
    1/4,-11/12,1/3,1/3);
    f5=(-1,-1/3,-1,-1/3,1,-1,-1,-1/3,1,-1,-1,1/3,1/3,1/3);
    f6=(4/3,4/3,1/6,1/6,3/2,3/2,1/2,1/2,1/2,1/2,0,4/3,1/6,1/2);
    f7=(4/3,4/3,7/6,7/6,1/2,1/2,1/2,1/2,1/2,1/2,5/4,
    1/12,1/6,1/2);
    f8=(4/3,2/9,7/6,5/18,1/2,1/2,1/2,1/2,1/2,1/2,5/4,
    43/36,19/18,1/2);
    f9=(4/3,4/3,2/3,2/3,0,0,0,0,2,2,0,4/3,2/3,0)
    f10=(4/3,4/3,1/6,1/6,1/2,1/2,3/2,3/2,1/2,1/2,5/4,
    1/12,2/3,0);
    f11=(4/3,2/9,1/6,11/18,1/2,1/2,3/2,1/9,1/2,1/2,5/4,
    43/36,2/9,4/3)
```

In der folgenden Liste der Nichtdiagonalelemente sind nur diejenigen aufgeführt, die ungleich Null sind. Die Matrixelemente zwischen den Typen 0 bis 6 sind zum Teil aus der Literatur bekannt [51-55]. Die veröffentlichten Matrixelemente in Ref. 51,52) sind auf Einfachanregungen beschränkt. Die Matrixelemente in Ref. 53-55) umfassen auch Zweifachanregungen. Manche Autoren geben nur Matrixelemente für Singulettkonfigurationen an [53,55]. In Zitat 54) finden sich auch Matrixelemente für Tripletts, allerdings unvollständig und mit Druckfehlern behaftet. Alle Nichtdiagonalelemente für die Typen 0 bis 6 wurden deshalb von Hand nach dem üblichen Verfahren [6d] neu berechnet. Ebenso wurde bei den Typen 7 und 8 verfahren. Die Matrixelemente, in denen die Typen 9 bis 23 vorkommen, wurden mit einem von G. Lauer geschriebenen Programm berechnet [50], alle anderen mit Hilfe dieses Programms auf ihre Richtigkeit hin überprüft. Die Nichtdiagonalelemente wurden dann so zusammengefaßt, daß sie für eine gegebene Typkombination alle Kombinationen der Anregungsindices enthalten. Dabei wurden allerdings solche Indexkombinationen weggelassen, die sich aus den angegebenen durch Vertauschen der Indices gemäß der Tabellen A2.2 und A2.3, oder bei gleichen Typen durch Vertauschen der Konfigurationen erhalten lassen. Insgesamt bleiben so 51 Typkombinationen für Singulett- und 91 für Triplettkonfigurationen übrig (von 300 möglichen).

Die Matrixelemente $(S, T_1|S, T_2)$ mit den Typen T_1=1 bis 14, T_2 = 15 bis 23 werden direkt durch die folgende Summation berechnet:

$$(S,T_1 | S, T_2) = \sum_X C_{X\,(S,T_2)} \; (S, T_1 | X) \qquad (A2.4)$$

Dabei sind die $C_{X\,(S,T)}$ die Koeffizienten der Konfigurationen gemäß Tabelle A1.2.

Die Anregungsindices der ersten (zweiten) Konfiguration werden mit i1, j1, k1, u1, v1, w1 (i2, j2, k2, u2, v2, w2) gekennzeichnet.

Tabelle A2.1 Vorfaktoren f (X,Y) der CI-Matrixelemente
a) Singulett-Konfigurationen (S=O)

Typ der 1. Konfiguration	Typ der 2. Konfiguration							
	0	1, 3, 4, 8	5, 9, 12	6, 10, 13	15	16	17, 18	19
0	1	$\sqrt{2}$	1	$\sqrt{3}$	1	1	1	1
1, 3, 4, 8		1	$1/\sqrt{2}$	$\sqrt{3/2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
5, 9, 12			1	$\sqrt{3/2}$	1/2	1/2	1/2	1/2
6, 10, 13				1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
15					1/36	$\sqrt{2}/72$	$\sqrt{6}/72$	$\sqrt{2}/24$
16						1/72	$\sqrt{3}/72$	1/24
17, 18							1/24	$\sqrt{3}/24$
19								1/8

b) Triplett-Konfigurationen (S=1)

Typ der 1. Konfiguration	Typ der 2. Konfiguration									
	1 3 4 8	5 9 12	6 10 13	7 11 14	15 22	16 21	17 18	19	20	23
1,3,4,8	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
5,9,12		1	1/2	$1/\sqrt{2}$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
6,10,13			1	$1/\sqrt{2}$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
7,11,14				1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
15,22					1/36	$\sqrt{2}/72$	$\sqrt{6}/72$	$\sqrt{2}/24$	$\sqrt{30}/360$	$\sqrt{12}/72$
16,21						1/72	$\sqrt{3}/72$	1/24	$\sqrt{15}/360$	$\sqrt{6}/72$
17,18							1/24	$\sqrt{3}/24$	$\sqrt{5}/120$	$\sqrt{2}/24$
19								1/8	$\sqrt{15}/120$	$\sqrt{6}/24$
20									1/120	$\sqrt{10}/120$
23										1/12

Tabelle A2.2 Vertauschen der Anregungsindices der spin-adaptierten Konfigurationen 3,...,7,9,...,14

Konf.	Vertauschen von	Resultierende Konf.	Vertauschen von	Resultierende Konf.
$\|0,3,{}^{uu}_{ii}\rangle$	u,v	$\|0,3,{}^{vu}_{ii}\rangle$		
$\|1,3\rangle$		$-\|1,3\rangle$		
$\|0,4,{}^{uu}_{ij}\rangle$	i,j	$\|0,4,{}^{uu}_{ji}\rangle$		
$\|1,4\rangle$		$-\|1,4\rangle$		
$\|0,5,{}^{uv}_{ij}\rangle$	i,j	$\|0,5,{}^{uv}_{ji}\rangle$	u,v	$\|0,5,{}^{vu}_{ij}\rangle$
$\|1,5\rangle$		$\|1,5\rangle$		$-\|1,5\rangle$
$\|0,6\rangle$		$-\|0,6\rangle$		$-\|0,6\rangle$
$\|1,6\rangle$		$-\|1,6\rangle$		$\|1,6\rangle$
$\|1,7\rangle$		$-\|1,7\rangle$		$-\|1,7\rangle$
$\|0,9,{}^{uvw}_{ijj}\rangle$	v,w	$\|0,9,{}^{uvw}_{ijj}\rangle$		
$\|1,9\rangle$		$-\|1,9\rangle$		
$\|0,10\rangle$		$-\|0,10\rangle$		
$\|1,10\rangle$		$\|1,10\rangle$		
$\|1,11\rangle$		$-\|1,11\rangle$		
$\|0,12,{}^{uvv}_{ijk}\rangle$	i,j	$\|0,12,{}^{uvv}_{jik}\rangle$		
$\|1,12\rangle$		$\|1,12\rangle$		
$\|0,13\rangle$		$-\|0,13\rangle$		
$\|1,13\rangle$		$-\|1,13\rangle$		
$\|1,14\rangle$		$-\|1,14\rangle$		

Tabelle A2.3 Vertauschen der Anregungsindices der Determinanten, die die spin-adaptierten Konfigurationen Typ 15,...,23 bilden

Det. $\vert A,{}^{uvw}_{ijk}\rangle$	Vert. von / Result. Det.	i,j $-\vert A,{}^{uvw}_{jik}\rangle$	k,i $-\vert A,{}^{uvw}_{kji}\rangle$	k,j $-\vert A,{}^{uvw}_{ikj}\rangle$	u,v $-\vert A{}^{vuw}_{ijk}\rangle$	u,w $-\vert A,{}^{wvu}_{ijk}\rangle$	v,w $-\vert A,{}^{uwv}_{ijk}\rangle$
$\vert B\rangle$		$-\vert B\rangle$	$-\vert B\rangle$	$-\vert B\rangle$	$-B\rangle$	$-\vert B\rangle$	$-\vert B\rangle$
$\vert C\rangle$		$-\vert C\rangle$	$-\vert I\rangle$	$-\vert F\rangle$	$-C\rangle$	$-\vert E\rangle$	$-\vert D\rangle$
$\vert D\rangle$		$-\vert D\rangle$	$-\vert J\rangle$	$-\vert G\rangle$	$-E\rangle$	$-\vert D\rangle$	$-\vert C\rangle$
$\vert E\rangle$		$-\vert E\rangle$	$-\vert K\rangle$	$-\vert H\rangle$	$-D\rangle$	$-\vert C\rangle$	$-\vert E\rangle$
$\vert F\rangle$		$-\vert I\rangle$	$-\vert F\rangle$	$-\vert C\rangle$	$-F\rangle$	$-\vert H\rangle$	$-\vert G\rangle$
$\vert G\rangle$		$-\vert J\rangle$	$-\vert G\rangle$	$-\vert D\rangle$	$-H\rangle$	$-\vert G\rangle$	$-\vert F\rangle$
$\vert H\rangle$		$-\vert K\rangle$	$-\vert H\rangle$	$-\vert E\rangle$	$-G\rangle$	$-\vert F\rangle$	$-\vert H\rangle$
$\vert I\rangle$		$-\vert F\rangle$	$-\vert C\rangle$	$-\vert I\rangle$	$-I\rangle$	$-\vert K\rangle$	$-\vert J\rangle$
$\vert J\rangle$		$-\vert G\rangle$	$-\vert D\rangle$	$-\vert J\rangle$	$-K\rangle$	$-\vert J\rangle$	$-\vert I\rangle$
$\vert K\rangle$		$-\vert H\rangle$	$-\vert E\rangle$	$-\vert K\rangle$	$-J\rangle$	$-\vert I\rangle$	$-\vert K\rangle$
$\vert L\rangle$		$-\vert O\rangle$	$-\vert R\rangle$	$-\vert L\rangle$	$-L\rangle$	$-\vert N\rangle$	$-\vert M\rangle$
$\vert M\rangle$		$-\vert P\rangle$	$-\vert S\rangle$	$-\vert M\rangle$	$-N\rangle$	$-\vert M\rangle$	$-\vert L\rangle$
$\vert N\rangle$		$-\vert Q\rangle$	$-\vert T\rangle$	$-\vert N\rangle$	$-M\rangle$	$-\vert L\rangle$	$-\vert N\rangle$
$\vert O\rangle$		$-\vert L\rangle$	$-\vert O\rangle$	$-\vert R\rangle$	$-O\rangle$	$-\vert Q\rangle$	$-\vert P\rangle$
$\vert P\rangle$		$-\vert M\rangle$	$-\vert P\rangle$	$-\vert S\rangle$	$-Q\rangle$	$-\vert P\rangle$	$-\vert O\rangle$
$\vert Q\rangle$		$-\vert N\rangle$	$-\vert Q\rangle$	$-\vert T\rangle$	$-P\rangle$	$-\vert O\rangle$	$-\vert Q\rangle$
$\vert R\rangle$		$-\vert R\rangle$	$-\vert L\rangle$	$-\vert O\rangle$	$-R\rangle$	$-\vert T\rangle$	$-\vert S\rangle$
$\vert S\rangle$		$-\vert S\rangle$	$-\vert M\rangle$	$-\vert P\rangle$	$-T\rangle$	$-\vert S\rangle$	$-\vert R\rangle$
$\vert T\rangle$		$-\vert T\rangle$	$-\vert N\rangle$	$-\vert Q\rangle$	$-S\rangle$	$-\vert R\rangle$	$-\vert T\rangle$

Liste der Nichtdiagonalelemente:

```
(0,0 /0,1,i2-u2)      = F(i2u2)
(0,0 /0,2,i2i2-u2u2) = (i2u2,i2u2)
(0,0 /0,3,i2i2-u2v2) = (i2u2,i2v2)
(0,0 /0,4,i2j2-u2u2) = -(i2u2,j2u2)
((0,0 /0,5,i2J2-u2v2),(0,0/0,6))
    = s(i2v2,j2u2)-(i2u2,j2v2);     mit s=(1,-1)
((0,1,i1-u1/0,1,i2-u2),(1,1)/(1,1))
    = d(i1i2)F(u1u2)-d(u1u2)F(i1i2) +f(i1u1,i2u2)
    -(i1i2,u1u2);     mit f=(2,0)
(0,1,i1-u1/0,2,i2i2-u2u2) = d(i1i2)F(u1u2)-d(u1u2)F(i1i2)
    +f(i1u1,i2u2)-(i1i2,u1u2);     mit f=(2,0)
((0,1,i1-u1/0,3,i2i2-u2v2),(1,1/1,3))
    = s*d(u1u2)d(i1i2)F(i1v2)-d(u1u2)s(i1i2,i2v2)+d(i1i2)
    *[(i1u2,u1v2)+s(i1v2,u1u2)];     mit s=(1,-1)
((0,1,i1-u1/0,4,i2j2-u2v2),(1,1/1,4))
    = -d(i1i2)d(u1u2)F(j2u2)-d(i1i2)(j2u2,u1u2)+d(u1u2)[(i1i2,j2u1)
    +s(i1v2,u1u2)];     mit s(1,-1)
((0,1,i1-u1/0,5,i2j2-u2v2),(1,1/1,5),(0,1/0,6),(1,1/1,6),(1,1/1,7))
    = d(i1i2)d(u1u2)F(j2v2)-d(u1u2)[(i1i2,j2v2)+s1(i1j2,i2v2)]
    +d(i1i2)[s2(j2u2,u1v2)+(j2v2,u1u2)];
    mit s1=81,1,-1,-1,-1);s2=(1,-1,-1,1,-1)
((0,1,i1-u1/0,8,i2j2j2-u2v2v2),(1,1/1,8))
    = d(i1i2)[d(u1u2)(j2v2,j2v2)-d(u1v2)(j2u1,j2u2)]+d(i1j2)
    *[-d(u1u2)(i1v2,i2v2)+d(u1v2)(f(i1u1,i2u2)-s(i1u2,i2u1))]
    mit f=(2,0),s=(-1,1)
((0,1,i1-u1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,1/1,9),(0,1/0,10),(1,1/1,10),
(1,1/1,11)) = d(i1i2)[d(u1u2)f1(j2v2,j2w2)+d(u1v2)s1(j2u2,j2w2)]
    +d(i1j2)[d(u1u2)(s2(i1v2,i2w2)+s3(i1w ,i2v2))
    +d(u1v2)(f2(i1w2,i2u2)-s4(i2w2,i1u2))];     mit f1=(2,0,0,-2,0);
    f2=(2,2,0,0,0);s1=(-1,-1,-1,1,-1);s2=(-1,1,1,1,-1);
    s3=(-1,-1,-1,1,1);s4=(-1,-1,1,-1,1)
((01,1,i1-u1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,1/1,12),(0,1/0,13),(1,1/1,13),
(1,1/1,14)) = d(i1i2)[d(u1u2)s1(j2v2,k2v2)+d(u1v2)(f1(j2u1,k2u2)
    +s2(j2u2,k2u1))]+d(i1k2)[d(u1u2)f2(i2v2,j2v2)+d(u1v2)*
    (s3(i2u2,j2u1)+s4(i2u1,j2u2))];     mit f1=(-2,0,0,2,0);
    f2=(-2,2,0,0,0);s1=(1,-1,-1,-1,-1);s2=(1,1,1,-1,1);
    s3=(1,-1,-1,-1,1);s4=(1,-1,1,1,-1)
((0,1,i1-u1/0,15,i2j2k2-u2v2w2)...(1,1/1,23));
Matrixelemente (S,1,i1-u1/X,i2j2k2-u2v2w2)
(0,1,i1-u1/A,i2j2k2-u2v2w2)=(1,1/A)=(0,1/N)=(1,1/N)
    = d(i1i2)d(u1u2)[(j2w2,k2v2)-(j2v2,k2w2)]
((0,1,i1-u1/B,i2j2k2-u2v2w2),(1,1/B))=((0,1/K),(1,1/K))
    = d(i1i2)d(u1u2)s1[(j2v2,k2w2)-(j2w2,k2v2)];     mit s1=(1,-1)
(0,1,i1-u1/C,i2j2k2-u2v2w2)=(1,1/C)=(0,1/G)=(1,1/G)
    = d(i1i2)d(u1u2)(j2v2,k2w2)
(0,1,i1-u1/D,i2j2k2-u2v2w2)=(1,1/D)=(0,1/F)=(1,1/F)
    = -d(i1i2)d(u1u2)(j2w2,k2v2)
((0,1,i1-u1/O,i2j2k2-u2v2w2),(1,1/U))=((0,1/S),(1,1/S))
    = d(i1i2)d(u1u2)s1(j2w2,k2v2);     mit s1=(1,-1)
((0,1,i1-u1/P,i2j2k2-u2v2w2),(1,1/P))=((0,1/R),(1,1/R))
    = -d(i1i2)d(u1u2)(j2v2,k2w2)
(0,2,i1i1-u1u1/0,2,i2i2-u2u2)
    = d(i1i1)(u1u2,u1u2)+d(u1u2)(i1i2,i1i2)
(0,2,i1i1-u1u1/0,3,i2i2-u2v2)
    = d(i1i2)[(u1u2,u1v2)+d(u1u2)(F(u1v2)-2(i1i1,u1v2)
    +(i1u1,i1v2))]
(0,2,i1i1-u1u1/0,4,i2j2-u2u2)
```

```
    = d(u1u2)[-(i1i2,i1j2)+(d(i1i2)F(i1j2)+2(u1u1,i1j2)
    -(i1u1,j2u1))]
((0,2,i1i1-u1u1/0,5,i2j2-u2v2),(0,2/0,6))
    = d(i1i2)d(u1u2)s1[f1(i1j2,u1v2)+(i1u1,j2v2)];
    mit s1=(1,-1),f1=(2,0)
(0,2,i1i1-u1u1/0,8,i2j2j2-u2v2v2)
    = d(i1i2)d(u1v2)(j2i1,j2u2)+d(i1j2)[-d(u1u2)(i2v2,u1v2)
    +d(u1v2)(F(i1u1)+2(u1u1,i2u2)-(u1i2,u1u2)-2(i1i1,i2u2)
    +(i1i2,i1u2))]
((0,2,i1i1-u1u1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(0,2/0,10))
    = d(i1j2)s1[d(u1u2)((i2w2,u1v2)-s1(i2v2,u1w2))+d(u1v2)
    *(f1(i2u2,u1w2)+(i2w2,u1u2))];   mit s1=(-1,1);f1=(-2,0)
((0,2,i1i1-u1u1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(0,2/0,13))
    = d(u1v2)[d(i1i2)(f1(i1j2,k2u2)-(i1k2,j2u2))-d(i1k2)
    *((i1i2,j2u2)+s1(i1j2,i2u2))];    mit f1=(2,0);s1=(1,-1)
((0,3,i1i1-u1v1/0,3,i2i2-u2v2),(1,3/1,3))
    = d(i1i2)[(u1u2,v1v2)+s1(u1v2,v1u2)+d(u1u2)(F(v1v2)
    -2(i1i1,v1v2)+(i1v1,i1v2))+d(u1u2)d(v1v2)(i1i2,i1i2)];
    mit s1=(1,-1)
((0,3,i1i1-u1v1/0,4,i2j2-u2u2),(1,3/1,4))
    = d(i1i2)d(u1u2)[f1(i1j2,u1v1)+s1(i1v1,j2u1)];
    mit s1=(-1,1);f1=(2,0)
((0,3,i1i1-u1v1/0,5,i2j2-u2v2),(1,3/1,5),(0,3/0,6),(1,3/1,6),
    (1,3/1,7)) = d(u1u2)[d(i1i2)(f1(i1j2,v1v2)+s1(i1v1,j2v2))
    -d(v1v2)f1(i1i2,i1j2)+d(i1i2)d(v1v2)(s2(i1u1,j2u1)+f1*
    (F(i1j2)+(i1j2,u1u1)))];    mit f1=(2,-2,0,0,0);
    s1=(-1,1,-1,-1,1);s2=(-1,1,1,1,1)
((0,3,i1i1-u1v1/0,8,i2j2j2-u2v2v2),(1,3/1,8))
    = d(i1j2)[s1*d(u1u2)((i1v2,v1v2)+d(v1v2)(F(i2v2)
    -2(i1i1,i2v2)+(i1i2,i1v2)+(i2v2,u1u1)-f1(i2u1,v2u1)))
    +d(u1v2)(f1(i2u2,u1v1)-(i2u1,v1u2))]+s1*d(i1i2)d(u1u2)*
    d(v1v2)(j2i1,j2v2);    mit f1=(2,0);s1=(-1,1)
((0,3,i1i1u1v1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,3/1,9),(0,3/0,10),
(1,3/1,10),(1,3/1,11)) = s1*d(i1i2)[d(u1u2)d(v1v2)(i1j2,j2w2)
    +f1*d(u1v2)d(v1w2)(i1j2,u2j2)]+s1*d(i1j2)[d(u1u2)*
    ((i2w2,v1v2)+s2(i2v2,v1w2)+d(v1v2)(F(i2w2)-2(i1i1,i2w2)
    +(i1i2,i1w2)+(u1u1,i2w2)-f2(i2u1,w2u1)))+d(u1v2)*
    (f1(i2u2,v1w2)+s3(i2w2,v1u2)+d(v1w2)(f1(F(i2u2)
    -2(i1i1,i2u2)+(i1i2,i1u2)+(u1u1,i2u2))+s2(i2u1,u2u1)))];
    mit s1=(-1,-1,1,-1,1);s2=(1,-1,-1,1,-1);s3=(1,-1,1,-1,-1);
    f1=(-2,2,0,0,0);f2=(2,2,0,0,0)
((0,3,i1i1u1v1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,3/1,12),(0,3/0,13),
(1,3/1,13),(1,3/1,14)) = d(u1u2)d(v1v2)[d(i1i2)*
    (f1(i1j2,k2v1)+s1(i1k2,j2v1))+d(i1k2)(s2(i1j2,i2v1)
    +s1(i1i2,j2v1))];    mit f1=(-2,-2,0,0,0);s1=(1,1,1,-1,-1);
    s2=(1,1,-1,1,1)
Matrixelemente (S,3,i1i1-u1v1/X,i2j2k2u2v2w2)
((0,3,i1j1-u1v1/D,i2j2k2-u2v2w2),(1,3/D))=((0,3/T),(1,3/T))
    = s1*d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)(i2k2,j2w2)
(0,3,i1j1-u1v1/F,i2j2k2-u2v2w2)=(1,3/E)=(0,3/S)=(1,3/S)
    = -d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)(i2k2,j2w2)
((0,3,i1i1-u1v1/G,i2j2k2-u2v2w2),(1,3/G))=((0,3/Q),(1,3/Q))
    = -s1*d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)(i2j2,k2v2)
(0,3,i1i1-u1v1/H,i2j2k2-u2v2w2)=(1,3/H)=(0,3/P)=(1,3/P)
    = d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)(i2j2,k2v2)
((0,3,i1i1-u1v1/J,i2j2k2-u2v2w2),(1,3/J))=((0,3/N),(1,3/N))
    = s1*d(i1i2)d(u1u2)(d(v1v2)[(i2j2,k2w2)-(i2k2,j2w2)]
(0,3,i1i1-u1v1/K,i2j2k2-u2v2w2)=(1,3/K)=(0,3/M)=(1,3/M)
    = -d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)[(i2j2,k2w2)-(i2k2,j2w2)];
    mit s1=(1,-1)
((0,4,i1j1-u1u1/0,4,i2j2-u2u2),(1,4/1,4))
```

```
    = -d(i1i2)d(u1u2)[F(j1j2)+2(j1j2,u1u1)-(j1u1,j2u1)]
    +d(u1u2)[(i1i2,j1j2)+s1(i1j2,i2j1)]
    -d(i1i2)d(j1j2)(u1u2,u1u2);     s1=(1,-1)
((0,4,i1j1-u1u1/0,5,i2j2-u2v2),(1,4/1,5),(0,4/0,6),(1,4/1,6),
    (1,4/1,7) = d(i1i2)[-f*s1*d(j1j2)(u1u2,u1v2)+s1*d(u1u2)*
    (f(j1j2,u1v2)-(j1u1,j2v2))-s2*d(j1j2)d(u1u2)((i1u1,i1v2)
    +f(F(u1u2)-(i1i1,u1v2)))];     mit f=(2,0,0,2,0);
    s1=(-1,-1,-1,1,-1);s2=(-1,1,1,1,-1)
((0,4,i1j1-u1u1/0,8,i2j2j2-u2v2v2),(1,4/1,8))
    = -d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)(j1v2,u1v2)+d(u1v2)[-(d(i1i2)*
    (j1i2,u2j2)+d(i1i2)d(j1j2)(F(j1u2)-(i1i1,j1u2)+f1(i1j1,i1u2)
    +2(u1u1,j1u2)-(j1u1,u2u1))+d(i1j2)(f1(i1j1,i2u2)
    -s1(i1u2,j1i2))];     mit f1=(2,0);s1=(1,-1)
((0,4,i1j1-u1u1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,4/1,9),(0,4/0,10),
(1,4/1,10),(1,4/1,11)) = d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)(s1(j1w2,u1v2)
    +s2(j1v2,u1w2))-d(u1v2)s1(f(j1u2,u1w2)-(j1w2,u1u2))];
    mit f=(2,0,0,2,0);s1=(-1,1,1,1,-1);s2=(-1,-1,-1,1,-1)
((0,4,i1j1-u1u1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,4/1,12),(0,4/0,13),
(1,4/1,13),(1,4/1,14)) = d(u1u2)[-d(i1k2)d(j1i2)s1(j2v2,u1v2)
    +d(i1i2)d(j1j2)s2*f1(k2v2,u1v2)]+d(u1v2)[d(i1k2)s1*
    (s2(j1j2,i2u2)-(j1i2,j2u2)+d(j1i2)(F(j2w2)-(i1i1,j2u2)
    +f1(i1j2i1u2)+2(u1u1,j2u2)-(j1u1,u2u1)))+d(i1i2)s3*
    ((j1k2,j2u2)-f1(j1j2,k2u2)+d(j1j2)f1(F(k2u2)-(i1i1,k2u2)
    +2(u1u1,k2u2)-(k2u1,u2u1))+d(j1j2)s4(i1k2,i2u2))];
    mit f1=(2,0,0,2,0);s1=(-1,1,-1,-1,1);s2=(-1,-1,1,1,1);
    s3=(1,1,1,-1,1);s4=(1,-1,-1,1,1)
Matrixelemente (S,4,i1j1-u1u1/X,i2j2k2-u2v2w2)
(0,4,i1j1-u1u1/F,i2j2k2-u2v2w2)=(1,4/F)=(0,4/L)=(1,4/L)
    = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)(k2v2,u2w2)
(0,4,i1j1-u1u1/G,i2j2k2-u2v2w2)=(1,4/G)=(0,4/M)=(1,4/M)
    = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)(k2w2,u2v2)
(0,4,i1j1-u1u1/H)=(1,4/H)=(0,4/N)=(1,4/N)
    = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)[(k2w2,u2v2)-(k2v2,u2w2)]
((0,4,i1j1-u1u1/I,i2j2k2-u2v2w2),(1,4/I))=((0,4/O),(1,4/O))
    = -s1*d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)(k2v2,u2w2)
((0,4,i1j1-u1u1/J,i2j2k2-u2v2w2),(1,4/J))=((0,4/P),(1,4/P))
    = s1*d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)(k2w2,u2v2)
((0,4,i1j1-u1u1/K,i2j2k2-u2v2w2),(1,4/K))=((0,4/Q),(1,4/Q))
    = s1*d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)[(k2v2,u2w2)-(k2w2,u2v2)];
    mit s1=(1,-1)
((0,5,i1j1-u1v1/0,5,i2j2-u2v2),(1,5/1,5),(0,6/0,6),(1,6/1,6),
    (1,7/1,7)) = d(i1i2)d(u1u2)[d(j1j2)(F(v1v2)-(i1i1,v1v2)
    +f1(i1v1,i1v2))-d(v1v2)(F(j1j2)+(j1j2,u1u1)-f1(j1u1,j1u2))
    -(j1j2,v1v2)+f1(j1v1,j2v2)]+d(i1i2)d(j1j2)[(u1u2,v1v2)
    +s1(u1v2,v1u2)]+d(u1u2)d(v1v2)[(i1i2,j1j2)+s2(i1j2,i2j1)];
    mit f1=f1'/2,f1'=(1,1,3,1,2);s1-(1,-1,-1,1,-1);
    s2=(1,1,-1,-1,-1)
((0,5,i1j1-u1v1/0,6,i2j2-u2v2),(1,5/1,6),(1,5/1,7),(1,6/1,7))
    = d(i1i2)d(u1u2)[s1(j1v1,j2v2)+s2*d(v1v2)(j1u1,j2u2)
    +s3*d(j1j2)(i1v1,i1v2)+s4*d(j1j2)d(v1v2)(i1u1,i1u1)];
    mit s1=(1,-1,1,-1);s2=(-1,1,1,1);s3=(-1,1,-1,-1);
    s4=(1,-1,-1,1)
((0,5,i1j1-u1v1/0,8,i2j2j2-u2v2v2),(1,5/1,8),(0,6/0,8),
(1,6/1,8),(1,7/1,8)) = s1[-d(i1j2)d(u1u2)d(v1v2)(f1*
    (i1j1,i2v2)+s2(j1i2,v1i1))+d(i1i2)(d(j1j2)d(u1v2)*
    (f2(j1u2,v1u1)+s3(j1u1,v1u2))+d(u1u2)(-d(j1j2)(j1v2,v1v2)
    +d(v1v2)(j1j2,v1j2)+d(j1j2)d(v1v2)(F(j2v2)+f2(j1u1v1u1)
    -(jv1,u1u1)-f1(i1j1,i1v1)+(i1i1,j1v1) )))];
    mit f1=(2,2,0,0,0);f2=(2,0,0,2,0);s1=(1,1,1,-1,1);
    s2=(-1,-1,1,1,1);s3=(-1,1,1,-1,1)
((0,5,i1j1-u1v1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,5/1,9),(0,6/0,10),
```

```
(1,6/1,10),(1,7/1,11),(0,5/0,10),(1,5/1,10),(1,5/1,11),
(0,6/0,9),(1,6/1,9),(1,6/1,11),(1,7/1,9),(1,7/1,10))
     = -d(i1i2)[d(u1u2)d(v1v2)f1(j1j2,w2j2)+d(u1v2)d(v1w2)f2*
     (j1i2,u2j2)]+d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)f1((j1w2,v1v2)
     +s1(j1v2,v1w2))+d(u1v2)(f3(j1w2,v1u2)+f2(j1u2,v1w2))
     +d(u1u2)d(v1v2)(f1*(F(j1w2)-(i1i1,j1w2)+f4(i1j1,i1w2)
     +(u1u1,j1w2)+f5(j1u1,w2u1))+d(u1v2)d(v1w2)(f7(j1u1,u2u1)
     +f2*(F(j1u2)-(i1i1,j1u2)+f6(i1j1,i1u2)+(u1u1,j1u2)))]
     +d(i1j2)[d(u1u2)d(v1v2)f8(f9(i1j1,i2w2)-(i1w2,j1i2))
     +d(u1v2)d(v1w2)f10(f6(i1j1,i2u2)-(i1u2,j1i2))];
     mit f1=f1'/2,f1'=(-1,1,-1,-1,0, 2,2,-2,-2,-2,-2,-2,2);
     f2=(1,1,1,1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);f3=f3'/2,f3'=(-1,-1,1,-1,0,
     2,-2,2,2,-2,-2,2,-2);f4=(2,2,0,0,0, 2,2,2,0,0,0,0,0);
     f5=f5'/2,f5'=(2,-2,-2,2,-2, 0,0,0,0,0,0,0,0);f6=(2,2,0,0,0,
     0,0,0,0,0,0,0,0);f7=f7'/2,f7'=(-1,-1,1,-1,0,-2,2,2,-2,2,2,2,
     2);f8=f8'/2,f8'=(-1,1,1,1,0, 2,2,-2,2,2,2,2,-2);f9=(2,2,0,0,
     0,2,2,2,0,0,0,0,0);f10=(1,1,-1,-1,-1, 0,0,0,0,0,0,0,0);
     s1=(1,-1,-1,1,0, -1,1,-1,1,-1,-1,-1,1)
((0,5,i1j1-u1v1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,5/1,12),(0,6/0,13),
(1,6/1,13),(1,7/1,14),(0,5/0,13),(1,5/1,13),(1,5/1,14),
(0,6/0,12),(1,6/1,12),(1,6/1,14),(1,7/1,12),(1,7/1,13))
     d(i1k2)d(u1u2)d(V1V2)f1[-(j1i2,j2v1)+s1(j1j2,i2v1)]
     +d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)[-f2(j1k2,j2v1)+f3(j1j2,k2v1)]
     +d(i1k2)d(j1i2)d(u1u2)f1(j2v2,v1v2)+d(i1j2)d(j1i2)d(u1u2)*
     f4(k2v2,v1v2)+d(i1k2)d(j1i2)d(u1u2)d(v1v2)[f1*(F(j2v1)
     -(i1i1,j2v1)+(u1u1,j2v1)-f5(u1j2,u1v1))+f6(i1j2,i1v1)]
     +d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)[f4*(F(k2v1)-(i1i1,k2v1)
     +(u1u1,k2v1)-f5(u1k2,u1v1))+f7(i1k2,i1v1)]+d(i1k2)d(j1i2)*
     d(u1v2)f8[f5(j2u2,u1v1)-(j2u1,u2v1)]+d(i1i2)d(j1j2)d(u1v2)*
     f9[f5(k2u2,u1v1)-(k2u1,u2v1)];    mit f1=f1'/2,f1'=(1,-1,
     -1,-1,0, 2,2,2,2,2,2,-2,-2);f2=f2'/2,f2'=(1,-1,1,1,0, 2,2,2,
     -2,-2,-2,2,2);f3=(1,-1,-1,1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);f4=(-1,1,1,
     -1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);f5=(2,0,0,2,0, 2,0,0,0,2,2,0,0);
     f6=(1,-1,1,-1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);f7=f7'/2,f7=(-1,1,-1,-1,0,
     2,2,2,-2,-2,2,2,-2);f8=f8'/2,f8'=(-1,-1,-1,1,0, -2,2,2,2,-2,
     -2,-2,-2);f9=(1,1,1,1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);s1=(-1,-1,1,1,0,
     1,1,1,-1,-1,1,-1,1)
Matrixelemente (S,T,i1j1-u1v1/X,i2j2k2-u2v2w2);T=5,6,7
((0,5,i1j1-u1v1/A,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/A),(0,6/A),(1,6/A),
(1,7/A))=(-(0,5/B),(1,5/B),-(0,6/B),(1,6/B),(1,7/B))
     = d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)f1[(j1k2,j2w2)-(j1j2,k2w2)]
     +d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)f1[(v1v2,k2w2)-(k2v2,w2v1)]+d(i1i2)*
     d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)f1[F(k2w2)-(i1i1,k2w2)+(i1k2,i1w2)
     +(u1u1,k2w2)-(k2u1,w2u1)]; mit f1=(0,0,1,0,1)
((0,5,i1j1-u1v1/C,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/C),(0,6/C),(1,6/C),
(1,7/C))=(-(0,5/R),(1,5/R),-(0,6/R),(1,6/R),(1,7/R))
     = d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)f1(j1j2,k2w2)-d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)*
     f1(v1v2,k2w2)-d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)f1[F(k2w2)
     -(i1i1,k2w2)+(u1u1,k2w2)];    mit f1=(0,0,1,0,1)
((0,5,i1j1-u1v1/D,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/D),(0,6/D),(1,6/D),
(1,7/D))=((-(0,5/S),(1,5/S),-(0,6/S),(1,6/S),(1,7/S))
     = d(i1i2)d(u1u2)[d(v1v2)(j1k2,j2w2)+d(j1j2)f2(k2v2,w2v1)
     +d(j1j2)d(v1v2)(i1k2,i1w2)];    mit f1=(1,1,-1/2,1,0);
     f2=(0,0,1,0,1);f3=(-1,-1,-1/2,1,0)
((0,5,i1j1-u1v1/E,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/E),(0,6/E),(1,6/E),
(1,7/E))=((-(0,5/T),(1,5/T),-(0,6/T),(1,6/T),(1,7/T))
     = d(i1i2)d(u1u2)[d(v1v2)f1(j1k2,j2w2)+d(j1j2)d(v1v2)*
     (f2(i1k2,i1w2)+f3(k2u1,w2u1))];    mit f1=(1,-1,-1/2,-1,0);
     f2=(-1,1,-1/2,-1,0);f3=(0,0,1,0,1)
((0,5,i1j1-u1v1/F,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/F),(0,6/F),(1,6/F),
(1,7/F))=(-(0,5/0),(1,5/0),-(0,6/0),(1,6/0),(1,7/0))
```

```
    = d(i1i2)d(u1u2)[d(v1v2)f1(j1k2,j2w2)+d(j1j2)f2*
    (k2v2,w2v1)+d(j1j2)d(v1v2)f3(k2u1,w2u1)];    mit f1=(0,0,-1,
    0,-1);f2=(1,1,1/2,-1,0);f3=(-1,1,1/2,1,0)
((0,5,i1j1-u1v1/G,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/G),(0,6/G),(1,6/G),
(1,7/G))=(-(0,5/P),(1,5/P),-(0,6/P),(1,6/P),(1,7/P))
    = d(i1i2)d(u1u2)f1[-d(v1v2)(j1j2,k2w2)+d(j1j2)(v1v2,k2w2)
    +d(j1j2)d(v1v2)(F(k2w2)-(i1i1,k2w2)+(i1k2,i1w2)+(u1u1,k2w2)
    -(k2u1,w2u1))];    mit f1=(-1,-1,-1/2,1,0)
((0,5,i1j1-u1v1/H,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/H),(0,6/H),(1,6/H),
(1,7/H))=(-(0,5/Q),(1,5/Q),-(0,6/Q),(1,6/Q),(1,7/Q))
    = d(i1i2)d(u1u2)f1[-d(v1v2)(j1j2,k2w2)+d(j1j2)((v1v2,k2w2)
    -(k2u1,w2u2))+d(j1j2)d(v1v2)(F(k2w2)-(i1i1,k2w2)+(i1k2,i1w2)
    +(u1u1,k2w2))];    mit f1=(1,-1,-1/2,-1,0)
((0,5,i1j1-u1v1/I,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/I),(0,6/I),(1,6/I),
(1,7/I))=(-(0,5/L),(1,5/L),-(0,6/L),(1,6/L),(1,7/L))
    = d(i1i2)d(u1u2)[d(j1j2)f1(k2v2,w2v1)+d(j1j2)d(v1v2)*
    (f2(k2u1,w2u1)+f3(i1k2,i1w2))];    mit f1=(-1,-1,1/2,-1,0);
    f2=(1,-1,1/2,1,0);f3=(0,0,-1,0,-1)
((0,5,i1j1-u1v1/J,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/J),(0,6/J),(1,6/J),
(1,7/J))=(-(0,5/M),(1,5/M),-(0,6/M),(1,6/M),(1,7/M))
    = d(i1i2)d(u1u2)f1[-d(v1v2)((j1j2,k2w2)-(j1k2,j2w2))
    +d(j1j2)(v1v2,k2w2)+d(j1j2)d(v1v2)(F(k2w2)-(i1i1,k2w2)
    +(u1u1,k2w2)-(u1k2,u1w2))];    mit f1=(1,1,-1/2,1,0)
((0,5,i1j1-u1v1/K,i2j2k2-u2v2w2),(1,5/K),(0,6/K),(1,6/K),
(1,7/K))=(-(0,5/N),(1,5/N),-(0,6/N),(1,6/N),(1,7/N))
    = d(i1i2)d(u1u2)f1[-d(v1v2)((j1j2,k2w2)-(j1k2,j2w2))
    +d(j1j2)((v1v2,k2w2)-(v1w2,v2k2))+d(j1j2)d(v1v2)(F(k2w2)
    -(i1i1,k2w2)+(u1u1,k2w2))];    mit f1=(-1,1,-1/2,-1,0)
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/0,8,i2j2j2-u2v2v2),(1,8/0,8))
    = d(j1j2)d(v1v2)[f1(i1u1,i2u2)-(i1i2,u1u2)
    +d(i1i2)(F(u1u2)+2(v1v1,u1u2)-(v1u1,v1u2)-2(j1j1,u1u2)
    +(j1u1,j1u2))-d(u1u2)(F(i1i2)+2(i1i2,v1v1)-(i1v1,i2v1)
    -2(j1j1,i1i2)+(j1i1,j1i2))]+d(j1j2)d(u1v2)(-d(i1i2)
    (u1v1,u2v1)+d(v1v2)((i1i2,u1v1)+s1(i1v1,i2u1))-d(i1i2)*
    d(v1v2)(F(u1v1)+(u1u1,u1v1)-2(j1j1,u1v1)+(j1u1,j1v1))]
    +d(i1i2)d(v1v2)[-d(u1u2)(i1j1,i2j1)+d(i2j1)((i1j1,u1u2)
    +s1(i1u2,i1u1))+d(i2j1)d(u1u2)(F(i1j1)+2(i1j1,v1v1)
    -(i1v1,j1v1)-(i1i1,i1j1))]+d(i1i2)d(u1u2)[d(v1v2)(j1j2,j1j2)
    +d(j1j2)(v1v2,v1v2)]+d(i1j2)d(j1i2)d(u1v2)d(v1u2)*
    [f1(i1u1,j1v1)-(i1j1,u1v1)];    mit f1=(2,0);s1=(1,-1)
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,8/1,9),(0,8/0,10),
(1,8/1,10),(1,8/1,11)) = d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)[-f1(i1i2,v1w2)
    +s1(i1v1,i2w2)]+d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)f1(v1v2,v1w2)+d(v1v2)*
    (f1(u1u2,v1w2)+s2(u1w2,u2v1))+d(u1u2)d(v1v2)f1(F(v1w2)
    -2(j1j1,v1w2)+(j1v1,j1w2))]+d(j1j2)d(u1v2)d(v1u2)[-s3*
    (i1i2,v1w2)+s4(i1v1,i2w2)]+d(i1i2)d(j1j2)[d(v1u2)(s3*
    (u1v2,v1w2)+s2(u1w2,v1v2))+d(u1v2)s3(v1u2,v1w2)+d(u1v2)*
    d(v1u2)(F(v1w2)-2(j1j1,v1w2)+(j1v1,j1w2))]+d(j1j2)d(u1v2)*
    d(v1w2)[f2(i1v1,i2u2)-s3(i1i2,v1u2)]+d(i1i2)d(j1j2)d(u1v2)*
    d(v1w2)s3[F(v1u2)-2(j1j1,v1u2)+(j1v1,j1u2)+(u1u1,v1u2)+f3*
    (u1v1,u1u2)]+d(i1j2)d(j1i2)[d(u1u2)d(v1v2)(s5(i1w2,j1v1)
    +f1(i1j1,v1w2))+d(u1v2)d(v1u2)(-f2(i1w2,j1v1)+s3(i1j1,v1w2))
    +d(u1v2)d(v1w2)(-s4(i1u2,j1v1)+s3(i1j1,v1u2))];
    mit f1=(2,0,0,-2,0);f2=(-2,-2,0,0,0);f3=(-2,0,0,-2,0);
    s1=(1,-1,-1,-1,1);s2=(-1,1,1,1,1);s3=(-1,-1,-1,1,-1);
    s4=(1,1,-1,1,-1);s5=(-1,-1,-1,1,1)
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/0,12,i2j2k2/u2v2v2),(1,8/1,12),(0,8/0,13),
(1,8/1,13),(1,8/1,14)) = d(u1u2)d(v1v2)[-d(i1k2)f1(j1i2,j1j2)
    +d(i1i2)(-f1(i1k2,j1j2)+s3((i1j2,j1k2))]+d(i1k2)d(j1i2)d(v1v2)*
    [f1(j1j2,u1u2)+s1(j1u1,j2u2)+d(u1u2)f1(F(j1j2)+2(j1j2,v1v1)
    -(j1v1,j2v1))]+d(u1u1)d(v1v2)[d(i1i2)s2(j1j2,j1k2)+d(j1k2)*
```

```
    (s2(i1i2,j1i2)+s3(i1j2,j1i2))]+d(i1i2)d(j1k2)d(v1v2)[-s2*
    (j1i2,u1u2)+s4(j1u1,j2u2)-d(u1u2)s2(F(j1j2)+2(j1j2,v1v2)
    -(j1v1,j2v1))]-d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)s2*[f2(j1u1,k2u2)
    -(j1k2,u1u2)+d(u1u2)(F(j1k2)+2(v1v1,j1k2)-(j1v1,k2v1)
    -(i1i1,j1k2)+f3(i1j1,i1k2))]+d(u1u2)d(v1v2)[d(i1k2)d(j1i2)*
    (-f1(i1i2,u1v1)+s5(j1v1,j2u1))+d(i1i2)d(j1k2)(s2(j1j2,u1v1)
    +f4(j1v1,j2u1))+d(i1i2)d(j1j2)(s2(j1k2,u1v1)-s4(j1v1,k2u1))];
    mit f1=(2,-2,0,0,0);f2=(-2,0,0,-2,0);f3=(2,2,0,0,0);f4=
    (-2,0,0,2,0);s1=(-1,1,-1,-1,1);s2=(1,-1,-1,-1,-1);
    s3=(1,-1,1,1,1);s4=(-1,-1,-1,1,-1);s5=(1,-1,-1,-1,1)
Matrixelemente (S,8,i1j1j1-u1v1v1/X,i1j2k2-u2v2w2)
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/A,i2j2k2-u2v2w2),(1,8/A))=((0,8/M),(1,8/N))=
(-(0,8/B),(1,8/B))=(-(0,8/K),(1,8/K)) = -d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)*
    d(v1v2)(j1v1,k2w2)
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/C,i2j2k2-u2v2w2),(1,8/C))=((0,8/G),(1,8/G))=
(-(0,8/P),(1,8/P))=(-(0,8/R),(1,8/R)) = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)*
    d(v1v2)[(j1v1,k2w2)-(j1k2,v1w2)]
((0,8,i1j1j1-u1v1v1/D,i2j2k2-u2v2w2),(1,8/D))=((0,8/F),(1,8/F))=
(-(0,8/E),(1,8/E))=(-(0,8/S),(1,8/S)) = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)*
    d(v1v2)(j1k2,v1w2)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/0,9,i2j2j2-u2v2w2),(1,9/1,9),(0,10/0,10),
(1,10/1,10),(1,11/1,11)) = d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)(j1j2,j1j2)
    +d(j1i2)[-d(u1u2)d(v1v2)((i1i2,w1w2)-f1(i1w1,i2w2))-d(u1u2)*
    d(v1v2)d(w1w2)(F(i1i2)-2(j1j1,i1i2)+(i1j1,i2j1)+(i1i2,v1v2)
    -f1(i1v1,i2v1))+(s2/2)d(u1v2)d(v1w2)(f2(i1w1,i2u2)-(i1i2,w1u2))
    +d(v1v2)d(w1w2)(f2(i1u1,i2u2)-(i1i2,u1u2))]+d(i1i2)d(j1j2)*
    [(s1/2)d(u1v2)(s3(v1w2,u2w1)+(v1u2,w1w2))+(1/2)d(u1v2)d(v1w2)*
    (s3(u1w1,u1u2)+s2(F(w1u2)-2(j1j1,w1u2)+(j1w1,j1u2)+(u1u1,w1u2)))
    +d(u1u2)((v1v2,w1w2)+s3(v1w2,v2w1))+d(v1v2)((u1u2,w1w2)+(s1/2)*
    (u1w2,u2w1))+d(u1u2)d(v1v2)(F(w1w2)-2(j1j1,w1w2)+(j1w1,j1w2))
    +d(v1v2)d(w1w2)(F(u1u2)-2(j1j1,u1u2)+(j1u1,j2u2)+(v1v1,u1u2)
    +(s1/2)(u1v1,u2v1))]-d(i1j2)d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)(i1j1,i2j1)
    +d(i1i2)d(j1i2)[d(u1u2)d(v1v2)((i1j1,w1w2)+(s1/2)(i1w2,j1w1))
    +d(v1v2)d(w1w2)((i1j1,u1u2)+s5(i1u2,j1u1))+(1/2)d(u1v2)d(v1w2)
    (s2(i1j1,u2w1)+s4(i1u2,j1w1))+d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)(F(i1j1)
    -(i1i1,i1j1)+(i1j1,v1v1)+(1/2)(i1v1,j1v1))];    mit f1=f1'/2,
    f1'=(1,1,3,1,2);f2=(2,2,0,0,0);s1=(-1,-1,1,-1,0);s2=(-1,1,-1,
    -1,0);s3=(1,-1,-1,1,-1);s4=(-1,1,1,1,0);s5=(1,1,-1,-1,-1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/0,10,i2j2j2-u2v2w2),(1,9/1,10),(1,9/1,11),
(1,10/1,11)) = d(j1j2)[d(u1u2)d(v1v2)(s1(i1w1,i2w2)+d(w1w2)s2*
    (i1v1,i2v1))+d(v1u2)d(w1v2)(-s3(i1i2,u1w2)+f1(i1u1,i2w2))
    +d(u1v2)d(v1w2)(i1i2,w1u2)]+d(i1i2)d(j1j2)[d(u1v2)(s4*
    (v1w2,u2w1)+s5(v1u2,w1w2))+d(v1u2)(s3(u1w2,v2w1)+s5*
    (u1v2,w1w2))+s3*d(v1u2)d(w1v2)(F(u1w2)-2(j1j1,u1w2)
    +(j1u1,j1w2)+(v1v1,u1w2))+s4*d(u1v2)d(v1w2)(F(w1u2)
    -2(j1j1,w1u2)+(j1w1,j1u2)+(u1u1,w1u2))+d(v1v2)(s6(u1w2,u2w1)
    +s5*d(w1w2)(v1u1,v1u2))]+d(i1j2)d(i2j1)[d(u1u2)d(v1v2)*
    (s1(i1w2,j1w1)+s2*d(w1w2)(i1v1,j1v1))-s4*d(u1v2)d(v1w2)*
    ((i1u2,j1w1)-(i1j1,w1u2))-s3*d(v1u2)d(w1v2)(s4(i1w2,j1u1)
    -(i1j1,u1w2))];    mit f1=(2,2,-2,0);s1=(-1,1,-1,-1);
    s2=(1,-1,-1,1);s3=(1,1,-1,-1);s4=(-1,-1,-1,1);s5=(-1,1,1,1);
    s6=(1,-1,1,-1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,9/1,12),(0,10/1,13),
(1,10/1,13),(1,11/1,14),(0,9/0,13),(1,9/1,13),(1,9/1,14),
(0,10/0,12),(1,10/1,12),(1,10/1,14),(1,11/1,12),(1,11/1,13))
    = d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)[f1(j1k2,v1w2)+f2(j1w1,k2v1)]
    +d(i1i2)d(j1j2)d(u1v2)d(v1u2)[f3(j1k2,u1w1) +f4(j1w1,k2u1)]
    +d(i1k2)d(j1i2)d(u1u2)d(v1v2)[f5(j1j2,v1w1) +f6(j1w1,j2v1)]
    +d(i1i2)d(j1k2)d(u1u2)d(v1v2)[f1(j1j2,v1w1) +f7(j1w1,j2v1)]
    +d(i1i2)d(j1k2)d(u1v2)d(v1u2)[f3(j1j2,u1w1) +f8(j1w1,j2u1)]
    +d(i1k2)d(j1i2)d(u1v2)d(v1u2)[f9(j1j2,u1w1)+f10(j1w1,j2u1)]
```

```
    +d(i1k2)d(ji i2)d(v1u2)d(w1w2)[f9(j1j2,u1w1)+f11(j1u1,j2w1)]
    +d(i1i2)d(j1k2)d(v1u2)d(w1w2)[f3(j1j2,u1w1)+f12(j1u1,j2w1)]
    +d(i1i2)d(j1j2)d(v1u2)d(w1w2)[f3(j1k2,u1w1)+f8(j1u1,k2w1)];
    mit f1=(-1,0,0,-1,0, 2,0,0,0,-2,-2,0,0);f2=f2'/2,f2'=(1,1,-1,
    1,0, -2,2,-2,-2,2,2,-2,2);f3=f3'/2,f3'=(1,-1,-3,1,-2, -2,-2,-2,
    2,2,2,-2,-2);f4=f4'/2,f4'=(1,-1,1,1,0, 2,2,2,-2,-2,-2,2,2);
    f5=(2,0,0,0,0, 0,0,0,0,4,0,0,0);f6=(-1,0,1,0,-1, 0,2,0,0,-2,
    0,0,0);f7=f7'/2,f7'=(1,-1,1,1,0, -2,-2,2,2,2,2,2,-2);f8=
    (-1,1,1,-1,1, 0,0,0,0,0,0,0,0);f9=(-1,1,0,0,0, 0,0,0-2,-2,0,
    2,0);f10=f10'/2,f10'=(1,-1,1,1,0, -2,-2,-2,2,2,-2,-2,2);f11=
    f11'/2,f11'=(1,-1,-1,-1,0, 2,2,2,2,2,2,-2,-2);f12=f12'/2,
    f12'=(1,-1,1,1,0, 2,2,2,-2,-2,-2,2,2)
Matrixelemente (S,T,i1j1j1-u1v1w1/X,i2j2k2-u2v2w2);T=9,10,11
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/A,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/A),(0,10/A),
(1,10/A),(1,11/A))=(-(0,9/B),(1,9/B),-(0,10/B),(1,10/B),
(1,11/B)) = d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)[d(u1u2)f1(j1w1,k2w2)
    +d(w1w2)f2(j1u1,k2u2)+d(u1u2)d(w1w2)f3(j1v1,k2v1)]     ;mit f1=
    (-1,-1,-1,1,0);f2=(0,0,1,0,1);f3=(1,-1,-1,-1,0)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/C,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/C),(0,10/C),
(1,10/C),(1,11/C))=(-(0,9/R),(1,9/R),-(0,10/R),(1,10/R),
(1,11/R)) = f1[C0-d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)(j1w1,k2w2)];
    mit f1=(-1,-1,-1/2,1,0);
    und C0=d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)[d(u1u2)(w1w2,j1k2)+d(w1w2)*
    (u1u2,j1k2)+d(u1u2)d(w1w2)(F(j1k2)+(v1v1,j1k2))]-d(u1u2)*
    d(v1v2)d(w1w2)[d(i1i2)(j1j2,j1k2)+d(j1j2)(i1i2,i1k2)]
    C0 gilt auch fuer die weiteren Matrixelemente (0,9/X)...
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/D,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/D),(0,10/D),
(1,10/D),(1,11/D))=(-(0,9/S),(1,9/S),-(0,10/S),(1,10/S),
(1,11/S)) = f1[C0-d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)*
    (j1v1,k2v1);     mit f1=(1,-1,-1/2,-1,0)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/E,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/E),(0,10/E),
(1,10/E),(1,11/E))=(-(0,9/T),(1,9/T),-(0,10/T),(1,10/T),
(1,11/T)) = f1[C0-d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)d(w1w2)(j1u1,k2u2)];
     mit f1=(0,0,1,0,1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/F,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/F),(0,10/F),
(1,10/F),(1,11/F))=(-(0,9/O),(1,9/O),-(0,10/O),(1,10/O),
(1,11/O)) = f1[C0+d(j1j2)d(v1v2)d(w1w2)(d(u1u2)(i2j1,i1k2)
    -d(i1i2)(j1u1,k2u2)-d(i1i2)d(u1u2)(j1v1,k2v1))];
    f1=(1,1,1/2,-1,0)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/G,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/G),(0,10/G),
(1,10/G),(1,11/G))=(-(0,9/P),(1,9/P),-(0,10/P),(1,10/P),
(1,11/P)) = f1[C0+d(j1j2)d(v1v2)(d(u1u2)d(w1w2)(i2j1,i1k2)
    -d(i1i2)d(w1w2)(j1u1,k2u2)-d(i1i2)d(u1u2)(j1w1,k2w2))];
    mit f1=(-1,1,1/2,1,0)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/H,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/H),(0,10/H),
(1,10/H),(1,11/H))=(-(0,9/Q),(1,9/Q),-(0,10/Q),(1,10/Q),
(1,11/Q)) = f1[C0+d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)(d(w1w2)(i2j1,i1k2)
    -d(i1i2)(j1w1,k2w2)-d(i1i2)d(w1w2)(j1v1,k2v1))];
    mit f1=(0,0,-1,0,-1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/I,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/I),(0,10/I),
(1,10/I),(1,11/I))=(-(0,9/L),(1,9/L),-(0,10/L),(1,10/L),
    (1,11/L)) = d(j1j2)d(v1v2)d(w1w2)[d(u1u2)f1(i1k2,j1i2)
    +d(i1i2)f2(i1u1,k2u2)+d(i1i2)d(u1u2)f3(j1v1,k2v1)];
    mit f1=(-1,-1,-1/2,1,0);f2=(1,1,-1/2,1,0);f3=(0,0,1,0,-1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/J,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/J),(0,10/J),
(1,10/J),(1,11/J))=(-(0,9/M),(1,9/M),-(0,10/M),(1,10/M),
(1,11/M)) = d(j1j2)d(v1v2)[d(u1u2)d(w1w2)f1(i1k2,j1i2)
    +d(i1i2)d(w1w2)f2(j1u1,k2u2)+d(i1i2)d(u1u2)f3(j1w1,k2w2)];
    mit f1=(1,-1,-1/2,-1,0);f2=(-1,1,-1/2,0);f3=(0,0,1,0,-1)
((0,9,i1j1j1-u1v1w1/K,i2j2k2-u2v2w2),(1,9/K),(0,10/K),
(1,10/K),(1,11/K))=(-(0,9/N),(1,9/N),-(0,10/N),(1,10/N),
```

```
(1,11/N)) = d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)[d(w1w2)f1(i1k2,j1i2)
    +d(i1i2)f2(j1w1,k2w2)+d(i1i2)d(w1w2)f3(j1v1,k2v1)];
    mit f1=(0,0,1,0,1);f2=(-1,1,-1/2,-1,0);f3=(1,1,-1/2,1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/0,12,i2j2k2-u2v2v2),(1,12/1,12),(0,13/0,13),
(1,13/1,13),(1,14/1,14)) = d(u1u2)d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)(v1v2,v1v2)
    +d(v1v2)[(1/2)d(i1i2)d(k1k2)(-2(j1j2,u1u2)+f1(j1u1,j2u2))
    +d(i1i2)d(j1j2)(f2(k1u1,k2u2)-(k1k2,u1u2))-(s1/2)d(k1j2)*
    d(i1i2)(f2(j1u1,k2u2)-(j1k2,u1u2))+d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)*
    (F(u1u2)-(i1i2,u1u2)+(f1/2)(i1u1,i1u2)+2(v1v1,u1u2)
    -(u1v1,u2v1))+d(u1u2)d(v1v2)[(1/2)d(i1i2)(2(j1j2,k1k2)
    -s1(j1k2,j2k1))+d(k1k2)((i1i2,j1j2)+s2(i1j2,j1i2))+(1/2)*
    d(k1j2)(s3(i1k2,j1i2)-s1(i1i2,j1k2))-d(i1i2)d(j1j2)(F(k1k2)
    -(i1i1,k1k2)+(s1/2)(i1k1,i1k2)+2(v1v1,k1k2)-(k1v1,k2v1))
    +(s1/2)d(k1j2)d(i1i2)(F(j1k2)+2(v1v1,j1k2)-(j1v1,k2v1))
    -d(i1i2)d(k1k2)(F(j1j2)+2(v1v1,j1j2)-(j1v1,j2v1))]-d(u1v2)*
    d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)(v1u1,v1u2)+d(u1v2)d(v1u2)[d(i1i2)*
    d(j1j2)((k1k2,u1v1)+s4(k1v1,k2u1))-(s1/2)d(i1i2)d(k1j2)*
    ((j1k2,u1v1)+s4(j1v1,k2u1))+(1/2)d(i1i2)d(k1k2)(2(j1j2,u1v1)
    -s1(j1v1,j2u1))+d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)(-F(u1v1)+(i1i1,u1v1)
    -(s1/2)(i1u1,i1v1)-(u1u1,u1v1))];    mit f1=(1,1,3,1,2);
    f2=(2,0,0,2,0);s1=(1,1,-1,1,0);s2=(1,1,-1,-1,-1);
    s3=(-1,-1,-1,1,0);s4=(1,-1,-1,1,-1)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/0,13,i2j2k2-u2v2v2),(1,12/1,13),(1,12/1,14),
(1,13/1,14)) = d(v1v2)[d(i1i2)d(k1k2)s1(j1u1,j2u2)+d(k1j2)*
    d(i1i2)s2((j1k2,u1u2)-f1(j1u1,k2u2))+d(j1k2)d(i1i2)s2*
    ((k1j2,u1u2)-f2(k1u1,j2u2))+d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)s3*
    (i1u1,i1u2)]+d(u1u2)d(v1v2)[-d(i1i2)s2(j1k2,j2k1)-d(k1j2)s2*
    (s5(i1k2,j1i2)+(i1i2,j1k2))+d(j1k2)s2((i1j2,k1i2)-(i1i2,k1j2))
    +d(i1i2)d(j1j2)s4(i1k1,i1k2)+d(i1i2)d(k1j2)s2(F(j1k2)
    +2(v1v1,j1k2)-(j1v1,k2v1))+d(i1i2)d(j1k2)s2(F(k1j2)
    +2(v1v1,k1j2)-(k1v1,j2v1))]+d(u1v2)d(v1u2)[d(i1i2)d(k1j2)*
    (-s2(j1k2,u1v1)+s6(j1v1,k2u1))-d(i1i2)d(j1k2)(s2(k1j2,u1v1)
    +s5(k1v1,j2u1))+d(i1i2)d(k1k2)s1(j1v1,j2u1)+d(i1i2)d(j1j2)*
    d(k1k2)s3(i1u1,i1u2)];    mit f1=(0,2,0,0);f2=(2,0,0,2);
    s1=(1,-1,1,-1);s2=(1,-1,-1,-1);s3=(-1,1,-1,-1);s4=(1,-1,-1,1);
    s5=(1,1,1,-1);s6=(1,1,-1,-1)
Matrixelemente (S,T,i1j1k1-u1v1v1/X,i2j2k2-u2v2w2);T=12,13,14
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/A,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/A),(0,13/A),
(1,13/A),(1,14/A))=(-(0,12,B),(1,12/B),-(0,13/B),(1,13/B),
(1,14/B)) = d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)[d(k1k2)f1(j1v1,j2w2)+f2*
    d(j1j2)(k1v1,k2w2)+d(j1j2)d(k1k2)f3(i1v1,i1w2)];    mit f1=
    (1,-1,-1/2,-1,0);f2=(0,0,1,0,1);f3=(-1,1,-1/2,-1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/C,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/C),(0,13/C),
(1,13/C),(1,14/C))=(-(0,12,R),(1,12/R),-(0,13/R),(1,13/R),
(1,14/R)) = f1[C0+d(i1i2)d(j1j2)d(u1u2)d(v1v2)(k1v1,k2w2)];
    mit f1=(0,0,-1,0,-1);
    und C0=d(i1i2)d(u1u2)d(v1v2)[-d(j1j2)(k1k2,v1w2)-d(k1k2)*
    (j1i2,v1w2)+d(j1j2)d(k1k2)(F(v1w2)-(i1i1,v1w2))]+d(i1i2)*
    d(j1j2)d(k1k2)[d(v1v2)(u1u2,v1w2)+d(u1u2)(v1v2,v1w2)]
    C0 gilt auch fuer die weiteren Matrixelemente (0,12/X)...
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/D,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/D),(0,13/D),
(1,13/D),(1,14/D))=(-(0,12,S),(1,12/S),-(0,13/S),(1,13/S),
(1,14/S)) = f1[C0+d(i1i2)d(k1k2)d(v1v2)(d(u1u2)(j1j2,v1w2)
    -d(i1j2)(u1u2,v1w2)+d(j1j2)d(u1u2)(i1v1,i1w2))];
    mit f1=(0,0,1,0,1)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/E,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/E),(0,13/E),
(1,13/E),(1,14/E))=(-(0,12,T),(1,12/T),-(0,13/T),(1,13/T),
(1,14/T)) = d(i1i2)d(k1k2)d(v1v2)[d(u1u2)f1(j1v1,j2w2)
    +d(j1j2)f2(u1v1,u1w2)+d(u1u2)d(j1j2)f3(i1v1,i1w2)];
    mit f1=(-1,-1,-1/2,1,0);f2=(0,0,1,0,1);f3=(1,1,-1/2,1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/F,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/F),(0,13/F),
```

```
(1,13/F),(1,14/F))=(-(0,12,O),(1,12/O),-(0,13/O),(1,13/O),
(1,14/O)) = f1[C0+d(i1i2)d(k1k2)d(u1u2)d(v1v2)(j1v1,j2w2)];
    mit f1=(-1,1,1/2,1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/G,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/G),(0,13/G),
(1,13/G),(1,14/G))=(-(0,12,P),(1,12/P),-(0,13/P),(1,13/P),
(1,14/P)) = f1[C0+d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)(d(u1u2)(k1v1,k2w2)
    -d(k1k2)(u2v1,u1w2)+d(k1k2)d(u1u2)(i1v1,i1w2))];
    mit f1=(1,-1,-1/2,-1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/H,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/H),(0,13/H),
(1,13/A),(1,14/H))=(-(0,12,Q),(1,12/Q),-(0,13/Q),(1,13/Q),
(1,14/Q)) = d(i1i2)d(j1j2)d(v1v2)[d(u1u2)f1(k1v1,k1w2)
    +d(k1k2)f2(u2v1,u1w2)+d(k1k2)d(u1u2)f3(i1v1,i1w2)];
    mit f1=(-1,-1,-1/2,1,0);f2=(1,-1,-1/2,-1,0);f3=(0,0,1,0,1)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/I,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/I),(0,13/I),
(1,13/I),(1,14/I))=(-(0,12,L),(1,12/L),-(0,13/L),(1,13/L),
(1,14/L)) = f1[C0+d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)d(u1u2)d(v1v2)*
    (i1v1,i1w2)];   mit f1=(1,-1,1/2,1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/J,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/J),(0,13/J),
(1,13/J),(1,14/J))=(-(0,12,M),(1,12/M),-(0,13/M),(1,13/M),
(1,14/M)) = f1[C0+d(i1i2)d(v1v2)(d(k1k2)d(u1u2)(j1v1,j2w2)
    +d(j1j2)d(u1u2)(k1v1,k2w2)-d(j1j2)d(k1k2)(u2v1,u1w2))];
    mit f1=(-1,1,-1/2,-1,0)
((0,12,i1j1k1-u1v1v1/K,i2j2k2-u2v2w2),(1,12/K),(0,13/K),
    (1,13/K),(1,14/K))=(-(0,12,N),(1,12/N),-(0,13/N),(1,13/N),
(1,14/N)) = d(i1i2)d(v1v2)[d(k1k2)d(u1u2)f1(j1v1,j2w2)
    +d(j1j2)d(u1u2)f2(k1v1,k2w2)+d(j1j2)d(k1k2)(u2v1,u1w2)];
    mit f1=(0,0,1,0,1);f2=(1,1,-1/2,1,0);f3=(-1,1,-1/2,-1,0)
((0,15,i1j1k1-u1v1w1/0,15,i2j2k2-u2v2w2),(1,15/1,15),(0,16/0,16),
(1,16/1,16),(0,17/0,17),(1,17/1,17),(0,18/0,18),
(1,18/1,18),(0,19/0,19),(1,19/1,19),(1,20/1,20),
(1,21/1,21),(1,22/1,22),(1,23/1,23)) = d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)*
    [d(u1u2)(f1(v1v2,w1w2)+f2(v1w2,w1v2))+d(v1v2)(f1(u1u2,w1w2)
    +f3(u1w2,w1u2))+d(w1w2)(f1(u1u2,v1v2)+f4(u1v2,v1u2))+d(u1v2)*
    (f4(v1u2,w1w2)+f5(v1w2,w1u2))+d(u1w2)(f6(v1v2,w1u2)+f7*
    (v1u2,w1v2))+d(v1w2)(f8(u1u2,w1v2)+f9(u1v2,w1u2))]+d(u1u2)*
    d(v1v2)d(w1w2)[d(i1i2)(f1(j1j2,k1k2)+f10(j1k2,k1j2))+d(j1j2)*
    (f1(i1i2,k1k2)+f10(i1k2,k1i2))+d(k1k2)(f1(i1i2,j1j2)+f11*
    (i1j2,j1i2))+d(i1j2)(f11(k1k2,j1i2)+f12(j1k2,k1i2))+d(i1k2)*
    (f10(i1j2,k1i2)+f12(j1i2,k1j2))+d(j1k2)(f10(i1i2,k1j2)+f12*
    (i1j2,i2k2))]+d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)d(v1v2)(-f1(k1k2,w1w2)
    +f13(k1w1,k2w2))+d(u1u2)d(w1w2)(-f1(k1k2,v1v2)+f14(k1v1,k2v2))
    +d(v1v2)d(w1w2)(-f1(k1k2,u1u2)+f15(k1u1,k2u2))+d(u1v2)d(v1w2)*
    (f16(k1k2,w1u2)+f17(k1w1,k2u2))+d(u1u2)d(v1w2)(f18(k1k2,w1v2)
    +f19(k1w1,k2v2))+d(u1v2)d(w1w2)(f20(k1k2,v1u2)+f21(k1v1,k2u2))]
    +d(i1i2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1v2)(-f1(j1j2,w1w2)+f22(j1w1,j2w2))
    +d(u1u2)d(w1w2)(-f1(j1j2,v1v2)+f23(j1v1,j2v2))+d(v1v2)d(w1w2)*
    (-f1(j1j2,u1u2)+f24(j1u1,j2u2))+d(u1v2)d(v1w2)(f16(j1j2,w1u2)
    +f25(j1w1,j2u2))+d(u1u2)d(v1w2)(f18(j1j2,w1v2)+f26(j1w1,j2v2))
    +d(u1v2)d(w1w2)(f20(j1j2,v1u2)+f27(j1v1,j2u2))]+d(j1j2)*
    d(k1k2)[d(u1u2)d(v1v2)(-f1(i1i2,w1w2)+f22(i1w1,i2w2))+d(u1u2)*
    d(w1w2)(-f1(i1i2,v1v2)+f23(i1v1,i2v2))+d(v1v2)d(w1w2)(-f1*
    (i1i2,u1u2)+f24(i1u1,i2u2))+d(u1u2)d(v1w2)(f18(i1i2,w1v2)+f26*
    (i1w1,i2v2))+d(u1v2)d(v1w2)(f16(i1i2,w1u2)+f25(i1w1,i2u2))
    +d(u1v2)d(w1w2)[f20(i1i2,v1u2)+f27(i1v1,i2u2))]+d(i1i2)d(j1k2)
    *[d(u1u2)d(v1v2)(-f10(k1j2,w1w2)+f28(k1w1,j2w2))+d(u1u2)*
    d(w1w2)(-f10(k1j2,v1v2)+f29(k1v1,j2v2))+d(v1v2)d(w1w2)(-f10*
    (k1j2,u1u2)+f30(k1u1,j2u2))+d(u1v2)d(v1w2)(f31(k1j2,w1u2)
    +f32(k1w1,j2u2))+d(u1u2)d(v1w2)(f33(k1j2,w1v2)+f34(k1w1,j2v2))
    +d(v1u2)d(w1v2)(f31(k1j2,u1w2)+f32(k1u1,j2w2))+d(u1u2)d(w1v2)*
    (f33(k1j2,v1w2)+f34(k1v1,j2w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f35(k1j2,v1u2)
    +f36(k1v1,j2u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f35(k1j2,u1v2)+f36(k1u1,j2v2))]
```

```
+d(i1j2)d(j1k2)[d(u1u2)d(v1v2)(-f12(k1i2,w1w2)+f37(k1w1,i2w2))
+d(u1u2)d(w1w2)(-f12(k1i2,v1v2)+f38(k1v1,i2v2))+d(v1v2)d(w1w2)*
(-f12(k1i2,u1u2)+f39(k1u1,i2u2))+d(u1v2)d(v1w2)(f40(k1i2,w1u2)
+f41(k1w1,i2u2))+d(u1u2)d(d(v1w2)(f42(k1i2,w1v2)+f43(k1w1,i2v2))
+d(v1u2)d(w1v2)(f40(k1i2,u1w2)+f41(k1u1,i2w2))+d(u1u2)d(w1v2)*
(f42(k1i2,v1w2)+f43(k1v1,i2w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f44(k1i2,v1u2)
+f45(k1v1,i2u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f44(k1i2,u1v2)+f45(k1u2,i2v2))]
+d(i1j2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1v2)(-f11(j1i2,w1w2)+f46(j1w1,i2w2))
+d(u1u2)d(w1w2)(-f11(j1i2,v1v2)+f47(j1v1,i2v2))+d(v1v2)d(w1w2)*
(-f11(j1i2,u1u2)+f48(j1u1,i2u2))+d(u1v2)d(v1w2)(f49(j1i2,w1u2)
+f50(j1w1,i2u2))+d(u1u2)d(v1w2)(f51(j1i2,w1v2)+f52(j1w1,i2v2))
+d(v1u2)d(w1v2)(f49(j1i2,w1u2)+f50(j1u1,i2w2))+d(u1u2)d(w1v2)*
(f51(j1i2,v1w2)+f52(j1v1,i2w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f53(j1i2,v1u2)
+f54(j1v1,i2u2))+d(v2u1)d(w1w2)(f53(j1i2,u1v2)+f54(j1u1,i2v2))]
+d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)[f1(d(u1u2)d(v1v2)F(w1w2)+d(u1u2)*
d(w1w2)F(v1v2)+d(v1v2)d(w1w2)F(u1u2))+d(u1u2)d(v1w2)f18*
F(w1v2)+d(u1v2)d(v1w2)f16*F(w1u2)+d(u1v2)d(w1w2)f20*
F(v1u2)]-d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)[f1(d(i1i2)d(j1j2)F(k1k2)
+d(i1i2)d(k1k2)F(j1j2)+d(j1j2)d(k1k2)F(i1i2))+d(i1i2)*
d(j1k2)f10*F(j1k2)+d(i1j2)d(j1k2)f12*F(k1i2)+d(i1j2)*
d(k1k2)f11*F(j1i2)];     mit f1=(36,36,72,72,24,24,24,24,8,8,
120,72,36,12);f2=(-36,-12,-72,-24,24,-24,-24,8,8,-8,-120,24,
12,4);f3=(-36,-12,36,-12,-12,-12,12,-20,-4,-4,30,-66,12,4);
f4=(-36,-36,36,36,-12,-12,12,12,-4,-4,30,-18,-36,-12);
f5=(36,12,-36,-12,-12,12,-12,-4,-4,4,-30,-6,-12,-4);
f6=(-36,-12,36,-60,-12,-12,12,-20,-4,-4,30,-66,12,4);
f7=(36,12,-36,-12,-12,12,-12,-4,-4,4,-30,-6,-12,-4);
f8=(-36,-12,-72,-24,24,-24,-24,-8,8,-8,-120,24,12,4);
f9=(36,12,-36,-12,-12,12,-12,-4,-4,4,-30,-6,-12,-4);
f10=(-36,-36,36,36,12,12,-12,-12,-4,-4,-120,-72,18,-6);
f11=(-36,-36,-72,-72,-24,-24,24,24,8,8,-120,-72,-36,12);
f12=(36,36,-36,-36,-12,-12,-12,-12,-4,-4,120,72,-18,-6);
f13=(48,8,12,44,12,12,36,4,4,4,150,86,8,16);
f14=(48,48,12,12,12,12,36,36,4,4,150,6,24,0);
f15=(48,48,48,48,0,0,0,0,16,16,0,96,24,0);
f16=(-36,-12,36,12,12,-12,12,4,4,-4,30,6,12,4);
f17=(48,16,-24,-8,0,0,0,0,-8,8,0,-8,-8,0);
f18=(36,12,72,24,-24,24,24,8,-8,8,120,-24,-12,-4);
f19=(-48,-16,-12,-4,12,-12,-36,-12,4,-4,-150,2,8,0);
f20=(36,36,-36,-36,12,12,-12,-12,4,4,-30,18,36,12);
f21=(-48,-48,24,24,0,0,0,0,-8,-8,0,-24,-24,0);
f22=(48,8,84,20,12,12,12,12,4,4,150,86,38,6);
f23=(48,48,84,84,12,12,12,12,4,4,150,6,6,6);
f24=(48,48,12,12,36,36,12,12,4,4,0,96,6,6);
f25=(48,16,-6,-2,-18,18,-6,-2,-2,2,0,-8,-2,-2);
f26=(-48,-16,-84,-28,12,-12,-12,-4,4,-4,-150,2,2,2);
f27=(-48,-48,6,6,-18,-18,6,6,-2,-2,0,-24,-6,-6);
f28=(-48,-8,6,22,6,6,-18,-2,-2,-2,-150,-86,4,-8);
f29=(-48,-48,6,6,6,6,-18,-18,-2,-2,-150,-6,12,0);
f30=(-48,-48,24,24,0,0,0,0,-8,-8,0,-96,12,0);
f31=(36,12,18,6,6,-6,-6,-2,-2,2,-30,-6,6,-2);
f32=(-48,-16,-12,-4,0,0,0,0,4,-4,0,8,-4,0);
f33=(-36,-12,36,12,-12,12,-12,-4,4,-4,-120,24,-6,2);
f34=(48,16,-6,-2,6,-6,18,6,-2,2,150,-2,4,0);
f35=(-36,-36,-18,-18,6,6,6,6,-2,-2,30,-18,18,-6);
f36=(48,48,12,12,0,0,0,0,4,4,0,24,-12,0);
f37=(48,8,-6,-22,-6,-6,-18,-2,-2,-2,150,86,-4,-8);
f38=(48,48,-6,-6,-6,-6,-18,-18,-2,-2,150,6,-12,0);
f39=(48,48,-24,-24,0,0,0,0,-8,-8,0,96,-12,0);
f40=(-36,-12,-18,-6,-6,6,-6,-2,-2,2,30,6,-6,-2);
f41=(48,16,12,4,0,0,0,0,4,-4,0,-8,4,0);
```

```
    f42=(36,12,-36,-12,12,-12,-12,-4,4,-4,120,-24,6,2);
    f43=(-48,-16,6,2,-6,6,18,6,-2,2,-150,2,-4,0);
    f44=(36,36,18,18,-6,-6,6,6,-2,-2,-30,18,-18,-6);
    f45=(-48,-48,-12,-12,0,0,0,0,4,4,0,-24,12,0);
    f46=(-48,-8,-84,-20,-12,-12,12,12,4,4,-150,-80,-38,6);
    f47=(-48,-48,-84,-84,-12,-12,12,12,4,4,-150,-6,-6,6);
    f48=(-48,-48,-12,-12,-36,-36,12,12,4,4,0,-96,-6,6);
    f49=(36,12,-36,-12,-12,12,12,4,4,-4,-30,-6,-12,4);
    f50=(-48,-16,6,2,18,-18,-6,-2,-2,2,0,8,2,-2);
    f51=(-36,-12,-72,-24,24,-24,24,8,-8,8,-120,24,12,-4);
    f52=(48,16,84,28,-12,12,-12,-4,4,-4,150,-2,-2,2);
    f53=(-36,-36,36,36,-12,-12,-12,-12,4,4,30,-18,-36,12);
    f54=(48,48,-6,-6,18,18,6,6,-2,-2,0,24,6,-6)
((0,15,i1j1k1-u1v1w1/0,16,i2j2k2-u2v2w2),(1,15/1,16),(0,15/0,17),
(1,15/1,17),(0,15/0,18),(1,15/1,18),(0,15/0,19),(1,15/1,19),
(1,15/1,20),(1,15/1,21),(1,15/1,22),(1,15/1,23),(0,16/0,17),
(1,16/1,17),(0,16/0,18),(1,16/1,18),(0,16,0,19),(1,16/1,19),
(1,16/1,20),(1,16/1,21),(1,16/1,22),(1,16/1,23),(0,17/0,18),
(1,17/1,18),(0,17/0,19),(1,17/1,19),(1,17/1,20),(1,17/1,21),
(1,17/1,22),(1,17/1,23),(0,18/0,19),(1,18/1,19),(1,18/1,20),
(1,18/1,21),(1,18/1,22),(1,18/1,23),(1,19/1,20),(1,19/1,21),
(1,19/1,22),(1,19/1,23),(1,20,1,21),(1,20/1,22),(1,20/1,23),
(1,21/1,22),(1,21/1,23),(1,22/1,23)) = d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)*
    d(v1v2)f1(k1w1,k2w2)+d(u1u2)d(w1w2)f2(k1v1,k2v2)+d(v1v2)*
    d(w1w2)f3(k1u1,k2u2)+d(k1k2)(-d(u1u2)f4(v1w2,w1v2)+d(v1v2)*
    f5(u1w2,w1u2)-d(w1w2)f6(u1v2,v1u2))]+d(i1i2)d(k1k2)[d(u1u2)*
    d(v1v2)f7(j1w1,j2w2)+d(u1u2)d(w1w2)f8(j1v1,j1v2)+d(v1v2)*
    d(w1w2)f9(j1u1,j1u2)]+d(j1j2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1v2)f10*
    (i1w1,i2w2)+d(u1u2)d(w1w2)f11(i1v1,i2v2)+d(v1v2)d(w1w2)f12*
    (i1u1,i2u2)]+d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)f13[-d(i1i2)(j1k2,k1j2)+d(j1
    j2)(i1k2,k1i2)]+d(i1i2)d(j1j2)[d(u1u2)d(v1w2)(f14(k1w1,k2v2)
    +f4(k1k2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)(f15(k1v1,k2w2)+f4(k1k2,v1w2))
    +d(u1v2)d(v1w2)(f16(k1w1,k2u2)-f17(k1k2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)*
    (f18(k1u1,k2w2)+f19(k1k2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f20(k1v1,k2u2)
    +f6(k1k2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f21(k1u1,k2v2)+f22(k1k2,u1v2))
    +d(k1k2)d(v1w2)(f17(u1v2,w1u2)-f4(u1u2,w1v2))+d(k1k2)d(u1v2)*
    (-f6(w1w2,v1u2)+f17(v1w2,w1u2))-d(k1k2)d(v1u2)(f19(u1w2,w1v2)
    +f6(u1v2,w1w2))-d(k1k2)d(w1v2)(f4(u1u2,v1w2)+f19(v1u2,u1w2))
    +d(k1k2)d(u1w2)(-f19(v1u2,w1v2)+f5(v1v2,w1u2))+d(k1k2)d(w1v2)*
    (f17(v1w2,u1v2)+f5(v1v2,u1w2))]+d(i1i2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1w2)*
    (f23(j1w1,j2v2)+f4(j1j2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)(f24(j1v1,j2w2)
    +f4(j1j2,v1w2))+d(u1v2)d(v1w2)(f25(j1w1,j2u2)-f17(j1j2,w1u2))
    +d(v1u2)d(w1v2)(f26(j1u1,j2w2)+f19(j1j2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)*
    (f27(j1v1,j2u2)+f6(j1j2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f28(j1u1,j2v2)
    +f6(j1j2,u1v2))]+d(j1j2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1w2)(f29(i1w1,i2v2)
    +f4(i1i2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)(f30(i1v1,i2w2)+f4(i1i2,v1w2))
    +d(u1v2)d(v1w2)(f31(i1w1,i2u2)-f17(i1i2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)*
    (f32(i1u1,i2w2)+f19(i1i2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f33(i1v1,i2u2)
    +f6(k1k2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f34(i1u1,i2v2)+f6(i1i2,u1v2))]
    +d(u1u2)d(v1v2)[d(i1i2)d(j1k2)(f35(k1w1,j2w2)+f13(k1j2,w1w2))
    +d(i1i2)d(k1j2)(f36(j1w1,k2w2)+f13(j1k2,w1w2))+d(i1j2)d(j1k2)*
    (f37(k1w1,i2w2)+f13(k1i2,w1w2))+d(j1i2)d(k1j2)(f38(i1w1,k2w2)
    -f13(i1k2,w1w2))+d(k1k2)(d(i1j2)f39(j1w1,i2w2)+d(j1i2)f40*
    (i1w1,j2w2))+d(w1w2)f13(-d(i1j2)(j1k2,i2k1)+d(j1i2)(i1k2,j2k1)
    +d(i1k2)((j1i2,j2k1)+(k1i2,j1j2)) +d(k1i2)(-(i1j2,j1k2)
    +(j1j2,i1k2)) -d(j1k2)((i1j2,i2k1)+(i1i2,k1j2)) +d(k1j2)*
    ((i1k2,i2j1)-(i1i2,j1k2)))]+d(u1u2)d(w1w2)[d(i1i2)d(j1k2)*
    (f41(k1v1,j2v2)+f13(k1j2,v1v2))+d(i1i2)d(k1j2)(f42(j1v1,k2v2)
    +f13(j1k2,v1v2))+d(i1j2)d(j1k2)(f43(k1v1,i2v2)+f13*
    (k1i2,v1v2))+d(j1i2)d(k1j2)(f44(i1v1,k2v2)
    -f13(i1k2,v1v2))-d(k1k2)(d(i1j2)f11(j1v1,i2v2)+d(j1i2)f8*
```

```
(i1v1,j2v2))]+d(v1v2)d(w1w2)[d(i1i2)d(j1k2)(f45(k1u1,j2u2)
+f13(k1j2,u1u2))+d(i1i2)d(k1j2)(f46(j1u1,k2u2)+f13(j1k2,u1u2))
+d(i1i2)d(j1k2)(f47(k1u1,i2u2)+f13(k1i2,u1u2))-d(j1i2)d(k1j2)*
(f46(i1u1,k2u2)+f13(i1k2,u1u2))-d(k1k2)(d(i1j2)f12(j1u1,i2u2)
+f9(i1u1,i2v2))]+d(i1i2)d(j1k2)[d(u1u2)d(v1w2)(f48(k1w1,j2v2)
+f50(w1v2,k1j2))+d(u1u2)d(w1v2)(f49(k1v1,j2w2)+f50(k1j2,v1w2))
+d(u1v2)d(v1w2)(f51(k1w1,j2u2)+f52(k1j2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)*
(f53(k1u1,j2w2)+f54(k1j2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f55(k1v1,j2u2)
+f56(k1j2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f57(k1u1,j2v2)+f56(k1j2,u1v2))]
+d(i1i2)d(k1j2)[d(u1u2)d(v1w2)(f58(j1w1,k2v2)+f50(j1k2,w1v2))
+d(u1u2)d(w1v2)(f59(j1v1,k2w2)+f50(j1k2,v1w2))+d(u1v2)d(v1w2)*
(f60(j1w1,k2u2)+f52(j1k2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)(f61(j1u1,k2w2)
+f54(j1k2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f62(j1v1,k2u2)+f56(j1k2,v1u2))
+d(v1u2)d(w1w2)(f63(j1u1,k2v2)+f56(j1k2,u1v2))]+d(j1i2)d(k1k2)*
[d(u1u2)d(v1w2)(f64(i1w1,j2v2)+f65(i1j2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)*
(f66(i1v1,j2w2)+f65(i1j2,v1w2))+d(u1v2)d(v1w2)(f67(i1w1,j2u2)
+f68(i1j2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)(f69(i1u1,j2w2)+f70(i1j2,u1w1))
d(u1v2)d(w1w2)(f71(i1v1,j2u2)+f72(i1j2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)*
(f73(i1u1,j2v2)+f72(i1j2,u1v2))]+d(i1j2)d(k1k2)[d(u1u2)d(v1w2)*
(f74(j1w1,i2v2)+f65(j1i2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)(f75(j1v1,i2w2)
+f65(i1i2,v1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f76(j1v1,i2u2)+f72(j1i2,v1u2))
+d(v1u2)d(w1w2)(f77(j1u1,i2v2)+f72(j1i2,u1v2))+d(u1v2)d(v1w2)*
(f78(j1w1,i2u2)+f68(j1i2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)(f79(j1u1,i2w2)
+f80(i1i2,u1w2))]+d(i1j2)d(j1k2)[d(u1u2)d(v1w2)(f81(k1w1,i2v2)
+f82(k1i2,w1v2))+d(u1u2)d(w1v2)(f83(k1v1,i2w2)+f82(k1i2,v1w2))
+d(u1v2)d(v1w2)(f84(k1w1,i2u2)+f85(k1i2,w1u2))+d(v2u1)d(w1v2)*
(f86(k1u1,i2w2)+f87(k1i2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f88(k1v1,i2u2)
+f89(k1i2,v1u2))+d(v1u2)d(w1w2)(f100(k1u1,i2v2)+f89(k1i2,u1v2))]
+d(i1i2)d(k1j2)[d(u1u2)d(v1w2)(f92(i1w1,k2v2)+f93(i1k2,w1v2))
+d(u1u2)d(w1v2)(f94(i1v1,k2w2)+f93(i1k2,v1w2))+d(u1v2)d(v1w2)*
(f95(i1w1,k2u2)+f96(i1k2,w1u2))+d(v1u2)d(w1v2)(f97(i1u2,k2w2)
+f98(i1k2,u1w2))+d(u1v2)d(w1w2)(f99(i1v1,k2u2)+f91(i1k2,v1u2))
+d(v1u2)d(w1w2)(f90(i1u1,k2v2)+f91(i1k2,u1v2))]
-d(i1i2)d(j1j2)d(k1k2)[d(u1u2)f4(d(v1w2)F(v2w1)+d(w1v2)F(v1w2))
-d(u1v2)d(v1w2)f17*F(w1u2)+d(v1u2)d(w1v2)f19*F(u1w2)+d(w1w2)f6*
(d(u1v2)F(v1u2)+d(v1u2)F(u1v2))]+d(u1u2)d(v1v2)d(w1w2)f13*
[d(i1i2)(d(j1k2)F(k1j2)+d(k1j2)F(j1k2))+d(i1j2)d(j1k2)F(k1i2)
-d(j1i2)d(k1j2)F(i1k2))];    mit
f1=(24,-8,24,-8,0,0,0,0,20,20,8,0,12,-4,0,
0,0,0,-80,16,-8,0,0,0,0,0,0,-32,-8,0,-12,
4,0,0,0,8,0,0,0,8,-10,20,0,20,0,0);
f2=(24,24,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,-12,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,30,-60,0,-12,0,0);
f3=(-48,-48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0);
f4=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,16,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0);
f5=(0,0,0,0,0,0,0,0,-60,-12,0,0,36,-12,0,
0,0,0,0,0,24,0,0,0,0,0,0,0,-24,0,12,
-4,0,0,0,8,0,0,0,-8,30,0,0,0,0,0);
f6=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,36,36,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,90,0,0,0,0,0);
f7=(-12,4,-12,4,12,-4,12,-4,20,20,-4,4,-24,8,24,
-8,-12,4,40,-8,16,8,-12,4,0,0,0,16,16,8,0,
0,-40,8,8,0,0,-16,8,0,-10,-10,10,-10,10,10);
f8=(-12,-12,12,12,12,12,-12,-12,0,0,0,0,24,24,24,
24,12,12,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,0,0,0,
```

```
0,0,0,0,0,0,0,0,0,30,30,-30,6,-6,-6);
f9=(24,24,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,
-12,0,0,0,0,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,-24,-6);
f10=(-12,4,-12,4,-12,4,-12,4,20,20,-4,-4,-24,8,-24,
8,12,-4,40,-8,16,-8,12,-4,0,0,0,16,16,-8,0,
0,40,-8,-8,0,0,16,-8,0,-10,-10,-10,-10,-10,-10);
f11=(-12,-12,12,12,-12,-12,12,12,0,0,0,0,24,24,-24,
-24,-12,-12,0,0,0,0,-12,-12,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,30,30,30,6,6,6);
f12=(24,24,0,0,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,-12,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,24,6);
f13=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,36,
36,0,0,0,0,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,13);
f14=(-24,-8,24,8,0,0,0,0,-20,-4,8,0,12,4,0,
0,0,0,80,16,-32,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,
-4,0,0,0,0,0,0,0,0,-30,60,0,-4,0,0);
f15=(-24,-8,-24,24,0,0,0,0,0,-64,-16,0,-12,12,0,
0,0,0,0,-32,-8,0,0,0,0,0,0,32,8,0,12,
-12,0,0,0,-24,0,0,0,-8,10,-20,0,-4,0,0);
f16=(-48,-16,0,0,0,0,0,0,0,16,-8,0,0,0,0,
0,0,0,0,-64,32,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,
8,0,0,0,0,0,0,0,0,120,-60,0,4,0,0);
f17=(0,0,0,0,0,0,0,0,60,12,0,0,36,12,0,
0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
4,0,0,0,16,0,0,0,0,90,0,0,0,0,0);
f18=(24,8,24,-24,0,0,0,0,0,64,16,0,-24,24,0,
0,0,0,0,-64,-16,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,16,0,0,0,16,0,0);
f19=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0,36,-36,0,
0,0,0,0,0,24,0,0,0,0,0,0,0,-24,0,12,
-12,0,0,0,8,0,0,0,-8,30,0,0,0,0,0);
f20=(48,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,
-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,60,0,12,0,0);
f21=(-24,-24,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,-24,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0);
f22=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,36,36,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,90,0,0,0,0,0);
f23=(12,4,-12,-4,-12,-4,12,4,-20,-4,-4,4,-24,-8,-24,
-8,-12,-4,-40,-8,-8,8,12,-12,0,0,0,0,0,0,0,
0,40,8,8,-8,0,0,0,0,-30,-30,30,2,-2,-2);
f24=(12,4,12,-12,-12,-4,-12,12,0,-64,8,-8,24,-24,-24,
-8,12,-12,0,16,-56,-16,-12,-4,0,0,0,-16,-16,-8,0,
0,0,-16,-16,-8,0,16,-8,0,10,10,-10,2,-2,-2);
f25=(24,8,0,0,-24,-8,0,0,0,16,4,-4,54,18,6,
2,18,6,0,32,8,-8,6,-6,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,-32,-8,8,0,0,0,0,120,30,-30,-2,2,2);
f26=(-12,-4,-12,12,12,4,12,-12,0,64,-8,8,-6,6,6,
2,6,-6,0,32,-4,4,18,6,-6,6,0,0,36,12,-6,
6,0,-32,4,-4,0,0,12,4,0,0,0,-8,8,2);
f27=(-24,-24,0,0,24,24,0,0,0,0,0,0,-54,-54,-6,
-6,-18,-18,0,0,0,0,6,6,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,-30,30,-6,6,6);
f28=(12,12,-12,-12,-12,-12,12,12,0,0,0,0,-6,-6,-6,
-6,6,6,0,0,0,0,-18,-18,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,24,6);
```

```
f29=(12,4,-12,-4,12,4,-12,-4,-20,-4,-4,-4,-24,-8,24,
8,12,4,-40,-8,-8,-8,-12,12,0,0,0,0,0,0,0,
0,-40,-8,-8,-8,0,0,0,0,-30,-30,-30,2,2,2);
f30=(12,4,12,-12,12,4,12,-12,0,-64,8,8,24,-24,24,
8,-12,12,0,16,-56,16,12,4,0,0,0,-16,-16,8,0,
0,0,16,16,-8,0,-16,8,0,10,10,10,2,2,2);
f31=(24,8,0,0,24,8,0,0,0,16,4,4,54,18,-6,
-2,-18,-6,0,32,8,8,-6,6,6,-6,0,0,0,0,6,
2,0,32,8,8,0,0,0,0,120,30,30,-2,-2,-2);
f32=(-12,-4,-12,12,-12,-4,-12,12,0,64,-8,-8,-6,6,-6,
-2,-6,6,0,32,-4,-4,-18,-6,6,-6,0,0,36,-12,-6,
6,0,32,-4,-4,0,0,-12,4,0,0,0,-8,-8,-2);
f33=(-24,-24,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,0,-54,-54,6,
6,18,18,0,0,0,0,-6,-6,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,-30,-30,-6,-6,-6);
f34=(12,12,-12,-12,12,12,-12,-12,0,0,0,0,-6,-6,6,
6,-6,-6,0,0,0,0,18,18,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,-24,-6);
f35=(12,-4,12,-4,-12,4,-12,4,-20,-20,4,-4,6,-2,-6,
-22,-6,2,80,-16,-4,4,-6,2,-6,-6,0,32,-4,4,6,
-2,0,0,-12,-4,0,0,-12,-4,10,10,-10,10,-10,-4);
f36=(-24,8,-24,8,0,0,0,0,-20,-20,-8,0,6,-2,-54,
-6,18,-6,-40,8,-4,-12,18,-6,-6,-6,0,-16,-4,-12,6,
-2,40,-8,4,-4,0,16,4,-4,10,-20,0,-20,0,-24);
f37=(-12,4,-12,4,-12,4,-12,4,20,20,-4,-4,-6,2,-6,
-22,-6,2,-80,16,4,4,-6,2,-6,-6,0,-32,4,4,6,
-2,0,0,12,-4,0,0,12,-4,-10,-10,-10,-10,-10,-4);
f38=(24,-8,24,-8,0,0,0,0,20,20,8,0,-6,2,54,
6,-18,6,40,-8,4,12,-18,6,6,6,0,16,4,12,6,
-2,40,-8,4,-4,0,16,4,-4,-10,20,0,20,0,24);
f39=(12,-4,12,-4,12,-4,12,-4,-20,-20,4,4,24,-8,24,
-8,-12,4,-40,8,-16,8,-12,4,0,0,0,-16,-16,8,0,
0,40,-8,-8,0,0,16,-8,0,10,10,10,10,10,10);
f40=(12,-4,12,-4,-12,4,-12,4,-20,-20,4,-4,24,-8,-24,
8,12,-4,-40,8,-16,-8,12,-4,0,0,0,-16,-16,-8,0,
0,-40,8,8,0,0,-16,8,0,10,10,-10,10,-10,-10);
f41=(12,12,-12,-12,-12,-12,12,12,0,0,0,0,-6,-6,-6,
-6,6,6,0,0,0,0,6,6,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,-30,-30,30,-6,6,-12);
f42=(-24,-24,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,-6,-6,-54,
-54,-18,-18,0,0,0,0,-18,-18,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,-30,60,0,12,0,0);
f43=(-12,-12,12,12,-12,-12,12,12,0,0,0,0,6,6,-6,
-6,6,6,0,0,0,0,6,6,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,30,30,30,6,6,-12);
f44=(24,24,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,6,6,54,
54,18,18,0,0,0,0,18,18,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,30,-60,0,-12,0,0);
f45=(-24,-24,0,0,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,
-24,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,24,-12);
f46=(48,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0);
f47=(24,24,0,0,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,
-24,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,24,-12);
f48=(-12,-4,12,4,12,4,-12,-4,20,4,4,-4,6,2,6,
2,-6,-2,-80,-16,-16,16,6,-6,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,0,0,0,0,0,0,0,30,30,-30,-2,2,-4);
f49=(-12,-4,-12,12,12,4,12,-12,0,64,-8,8,-6,6,6,
```

```
2,6,-6,0,32,-4,4,-6,-2,-6,6,0,-32,4,-4,-6,
6,0,0,36,12,0,0,12,4,-10,-10,10,-2,2,-4);
f50=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0,0,0,-36,
-12,0,0,0,0,24,-24,0,0,12,-12,0,0,0,0,0,
0,0,0,-24,-8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,6);
f51=(-24,-8,0,0,24,8,0,0,0,-16,-4,4,0,0,12,
4,0,0,0,64,16,-16,12,-12,0,0,0,0,0,0,-12,
-4,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,-30,30,2,-2,4);
f52=(0,0,0,0,0,0,0,0,60,12,0,0,-18,-6,-18,
-6,18,6,0,0,-24,24,-18,18,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,0,24,8,0,0,0,0,90,0,0,0,0,-6);
f53=(12,4,12,-12,-12,-4,-12,12,0,-64,8,-8,-12,12,12,
4,12,-12,0,64,-8,8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,-24,-8,0,0,0,8,-8,4);
f54=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,18,-18,-18,
-6,-18,18,0,0,12,-12,18,6,-6,6,0,0,-12,12,-6,
6,0,0,-12,-4,0,0,12,4,-30,0,0,0,0,-6);
f55=(24,24,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,
-12,0,0,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,120,30,-30,6,-6,12);
f56=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,18,18,18,
18,-18,-18,0,0,0,0,-18,-18,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,-90,0,0,0,0,-18);
f57=(-12,-12,12,12,12,12,-12,-12,0,0,0,0,-12,-12,-12,
-12,12,12,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,-24,12);
f58=(24,8,-24,-8,0,0,0,0,20,4,-8,0,6,2,54,
18,18,6,40,8,-16,0,-18,18,-6,6,0,0,0,0,6,
2,-40,-8,16,0,0,0,0,0,30,-60,0,4,0,0);
f59=(24,8,24,-24,0,0,0,0,0,64,16,0,-6,6,54,
18,-18,18,0,-16,-4,36,18,6,-6,6,0,16,4,12,-6,
6,0,16,4,12,0,-16,-4,4,-10,20,0,4,0,0);
f60=(48,16,0,0,0,0,0,0,0,-16,8,0,0,0,0,
0,-36,-12,0,-32,16,0,0,0,12,-12,0,0,0,0,-12,
-4,0,32,-16,0,0,0,0,0,-120,60,0,-4,0,0);
f61=(-24,-8,-24,24,0,0,0,0,0,-64,-16,0,-12,12,0,
0,0,0,0,-32,-8,0,-36,-12,12,-12,0,0,0,-24,0,
0,0,32,8,0,0,0,0,-8,0,0,0,-16,0,0);
f62=(-48,-48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,36,36,0,0,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,120,-60,0,-12,0,0);
f63=(24,24,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,-12,0,
0,0,0,0,0,0,0,36,36,12,12,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0);
f64=(-12,-4,12,4,12,4,-12,-4,20,4,4,-4,24,8,24,
8,12,4,40,8,8,-8,-12,12,0,0,0,0,0,0,0,
0,40,8,8,-8,0,0,0,0,30,30,-30,-2,2,2);
f65=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,-48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,16,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0);
f66=(-12,-4,-12,12,12,4,12,-12,0,64,-8,8,-24,24,24,
8,-12,12,0,-16,56,16,12,4,0,0,0,16,16,8,0,
0,0,-16,-16,-8,0,16,-8,0,-10,-10,10,-2,2,2);
f67=(-24,-8,0,0,24,8,0,0,0,-16,-4,4,-54,-18,-6,
-2,-18,-6,0,-32,-8,8,-6,6,6,-6,0,0,0,0,6,
2,0,-32,-8,8,0,0,0,0,-120,-30,30,2,-2,-2);
f68=(0,0,0,0,0,0,0,0,60,12,0,0,36,12,0,
0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,
-4,0,0,0,-16,0,0,0,0,90,0,0,0,0,0);
f69=(12,4,12,-12,-12,-4,-12,12,0,-64,8,-8,6,-6,-6,
-2,-6,6,0,-32,4,-4,-18,-6,6,-6,0,0,-36,-12,-6,
```

```
6,0,-32,4,-4,0,0,12,4,0,0,0,8,-8,-2);
f70=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,-36,36,0,
0,0,0,0,0,-24,0,0,0,0,0,0,0,24,0,12,
-12,0,0,0,8,0,0,0,-8,-30,0,0,0,0,0);
f71=(24,24,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,0,54,54,6,
6,18,18,0,0,0,0,-6,-6,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,120,30,-30,6,-6,-6);
f72=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-36,-36,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,-90,0,0,0,0,0);
f73=(-12,-12,12,12,12,12,-12,-12,0,0,0,0,0,6,6,
6,-6,-6,0,0,0,0,18,18,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,-24,-6);
f74=(-12,-4,12,4,-12,-4,12,4,20,4,4,4,24,8,-24,
-8,-12,-4,40,8,8,8,12,-12,0,0,0,0,0,0,0,
0,-40,-8,-8,-8,0,0,0,0,30,30,30,-2,-2,-2);
f75=(-12,-4,-12,12,-12,-4,-12,12,0,64,-8,-8,-24,24,-24,
-8,12,-12,0,-16,56,-16,-12,-4,0,0,0,16,16,-8,0,
0,0,16,16,-8,0,-16,8,0,-10,-10,-10,-2,-2,-2);
f76=(24,24,0,0,24,24,0,0,0,0,0,0,54,54,-6,
-6,-18,-18,0,0,0,0,6,6,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,120,30,30,6,6,6);
f77=(-12,-12,12,12,-12,-12,12,12,0,0,0,0,0,6,-6,
-6,6,6,0,0,0,0,-18,-18,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,24,24,6);
f78=(-24,-8,0,0,-24,-8,0,0,0,-16,-4,-4,-54,-18,6,
2,18,6,0,-32,-8,-8,6,-6,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,32,8,8,0,0,0,0,-120,-30,-30,2,2,2);
f79=(12,4,12,-12,12,4,12,-12,0,-64,8,8,6,-6,6,
2,6,-6,0,-32,4,4,18,6,-6,6,0,0,-36,12,-6,
6,0,32,-4,-4,0,0,-12,4,0,0,0,8,8,2);
f80=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,-36,36,0,
0,0,0,0,0,-24,0,0,0,0,0,0,0,24,0,12,
-12,0,0,0,8,0,0,0,-8,-30,0,0,0,0,0);
f81=(12,4,-12,-4,12,4,-12,-4,-20,-4,-4,-4,-6,-2,6,
2,-6,-2,80,16,16,16,6,-6,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,0,0,0,0,0,0,0,-30,-30,-30,2,2,-4);
f82=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,-36,
-12,0,0,0,0,-24,-24,0,0,12,-12,0,0,0,0,0,
0,0,0,24,-8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,6);
f83=(12,4,12,-12,12,4,12,-12,0,-64,8,8,6,-6,6,
2,6,-6,0,-32,4,4,-6,-2,-6,6,0,32,-4,-4,-6,
6,0,0,-36,12,0,0,-12,4,10,10,10,2,2,-4);
f84=(24,8,0,0,24,8,0,0,0,16,4,4,0,0,12,
4,0,0,0,-64,-16,-16,12,-12,0,0,0,0,0,0,-12,
-4,0,0,0,0,0,0,0,0,120,30,30,-2,-2,4);
f85=(0,0,0,0,0,0,0,0,-60,-12,0,0,18,6,-18,
-6,18,6,0,0,24,24,-18,18,-6,6,0,0,0,0,6,
2,0,0,-24,8,0,0,0,0,-90,0,0,0,0,-6);
f86=(-12,-4,-12,12,-12,-4,-12,12,0,64,-8,-8,12,-12,12,
4,12,-12,0,-64,8,8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,24,-8,0,0,0,-8,-8,4);
f87=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0,-18,18,-18,
-6,-18,18,0,0,-12,-12,18,6,-6,6,0,0,12,12,-6,
6,0,0,12,-4,0,0,-12,4,30,0,0,0,0,-6);
f88=(-24,-24,0,0,-24,-24,0,0,0,0,0,0,0,0,-12,
-12,0,0,0,0,0,0,12,12,0,0,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,-30,-30,-6,-6,12);
f89=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-18,-18,18,
18,-18,-18,0,0,0,0,-18,-18,-6,-6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,90,0,0,0,0,-18);
```

```
f90=(-24,-24,24,24,0,0,0,0,0,0,0,0,12,12,0,
0,0,0,0,0,0,0,-36,-36,-12,-12,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0);
f91=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-18,-18,-18,
-18,18,18,0,0,0,0,18,18,6,6,0,0,0,0,-6,
-6,0,0,0,0,0,0,0,0,90,0,0,0,0,18);
f92=(-24,-8,24,8,0,0,0,0,-20,-4,8,0,-6,-2,-54,
-18,-18,-6,-40,-8,16,0,18,-18,6,-6,0,0,0,0,6,
2,-40,-8,16,0,0,0,0,0,-30,60,0,-4,0,0);
f93=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,48,0,0,0,0,36,
12,0,0,0,0,-24,24,0,0,-12,12,0,0,0,0,0,
0,0,0,-24,-8,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-6);
f94=(-24,-8,-24,24,0,0,0,0,0,-64,-16,0,6,-6,-54,
-18,18,-18,0,16,4,-36,-18,-6,6,-6,0,-16,-4,-12,-6,
6,0,16,4,12,0,-16,-4,4,10,-20,0,-4,0,0);
f95=(-48,-16,0,0,0,0,0,0,0,16,-8,0,0,0,0,
0,36,12,0,32,-16,0,0,0,-12,12,0,0,0,0,-12,
-4,0,32,-16,0,0,0,0,0,120,-60,0,4,0,0);
f96=(0,0,0,0,0,0,0,0,-60,-12,0,0,18,6,18,
6,-18,-6,0,0,24,-24,18,-18,6,-6,0,0,0,0,6,
2,0,0,24,8,0,0,0,0,-90,0,0,0,0,6);
f97=(24,8,24,-24,0,0,0,0,0,64,16,0,12,-12,0,
0,0,0,0,32,8,0,36,12,-12,12,0,0,0,24,0,
0,0,32,8,0,0,0,0,-8,0,0,0,16,0,0);
f98=(0,0,0,0,0,0,0,0,0,-48,0,0,-18,18,18,
6,18,-18,0,0,-12,12,-18,-6,6,-6,0,0,12,-12,-6,
6,0,0,-12,-4,0,0,12,4,30,0,0,0,0,6);
f99=(48,48,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,-36,-36,0,0,0,0,0,0,-12,-12,0,0,0,0,12,
12,0,0,0,0,0,0,0,0,-120,60,0,12,0,0);
f100=(12,12,-12,-12,12,12,-12,-12,0,0,0,0,12,12,-12,
-12,12,12,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-24,-24,12)
```

A3 Berechnung der Abstoßungsintegrale (ij, kl)

Die Abstoßungsintegrale (ij, kl) = $\langle ik|(1/|\vec{r}-\vec{r}'|)|jl\rangle$ definiert für die Basis der Spin-MOs $\{\psi_a\}$, werden berechnet durch Entwicklung in die Basis der AOs $\{\phi_\mu\}$

$$(ij,\ kl) = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\lambda k} c_{\sigma l}\ (\mu\nu,\lambda\sigma)\ . \quad \text{(A3.1)}$$

In der CNDO-Approximation [8] gilt

$$(ij,\ kl)_{CNDO} = \sum_\mu c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\mu k} c_{\mu l}\ (\mu\mu,\mu\mu)$$
$$+ \sum_{\mu<\nu}\sum \{c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\nu k} c_{\nu l} + c_{\nu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\mu l}\}(\mu\mu,\nu\nu) . \quad \text{(A3.2)}$$

Beim Übergang zur INDO-Approximation kommen noch die Einzentrenaustauschintegrale hinzu [10]:

$$(ij,\ kl)_{INDO} = (ij,\ kl)_{CNDO}$$
$$+ \sum_{\mu<\nu}^{A}\sum^{A} \{c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\nu l} + c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\nu k} c_{\mu l}$$
$$+ c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\nu k} c_{\mu l} + c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\mu k} c_{\nu l}\}(\mu_A \nu_A, \mu_A \nu_A) . \quad \text{(A3.3)}$$

In Approximationen, die Integrale der Art $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ etc. mitberücksichtigen (LNDO, NDDO, ab initio) ergibt sich

$$(ij,\ kl) = (ij,\ kl)_{CNDO}$$
$$+ \sum_{\mu \neq \lambda < \sigma}\sum\sum f_1\ (\mu\mu,\lambda\sigma)$$
$$+ \sum_{\substack{\mu<\nu \\ (\mu,\nu)}}\sum \quad \sum_{\substack{\lambda<\sigma \\ <(\lambda,\sigma)}}\sum f_2(\mu\nu,\lambda\sigma)\ , \quad \text{(A3.4a)}$$

$$\text{mit} \quad (\mu,\nu)=(\nu,\mu)= \nu(\nu-1)/2 + \mu\ ,\ \mu \leq \nu\ , \quad \text{(A3.4b)}$$

$$f_1 = c_{\mu i} c_{\mu j}\{c_{\lambda k} c_{\sigma l} + c_{\sigma k} c_{\lambda l}\} + c_{\mu k} c_{\mu l}\{c_{\lambda i} c_{\sigma j} + c_{\sigma i} c_{\lambda j}\}, \quad \text{(A3.4c)}$$

$$f_2 = \{c_{\mu i} c_{\nu j} + c_{\nu i} c_{\mu j}\}\{c_{\lambda k} c_{\sigma l} + c_{\sigma k} c_{\lambda l}\}$$
$$+ \{c_{\lambda i} c_{\sigma j} + c_{\sigma i} c_{\lambda j}\}\{c_{\mu k} c_{\nu l} + c_{\nu k} c_{\mu l}\} . \quad \text{(A3.4d)}$$

Bei Einschluß aller $(\mu\nu,\lambda\sigma)$ ist (A3.4) identisch mit (A3.1). Im Unterschied zu (A3.1) wurde berücksichtigt, daß $(\mu\nu,\lambda\sigma) = (\nu\mu,\lambda\sigma) = \ldots$ Dadurch wird der Rechenaufwand drastisch reduziert.

Die Summation (A3.4a) kann in der Praxis wegen der großen Zahl von $(\mu\nu,\lambda\sigma)$-Integralen nicht direkt durchgeführt werden. Statt dessen wird für ein Integral $(\mu\mu,\lambda\sigma)$ bzw. $(\mu\nu,\lambda\sigma)$ der Beitrag zu allen (ij, kl)-Integralen berechnet. Es gilt (vergleiche (5.3.4a-d))

$$(ij,kl) = (ij,kl)^{\circ} + f_1\,(\mu\mu,\lambda\sigma)\,, \qquad \text{(A3.5a)}$$

$$(ij,kl) = (ij,kl)^{\circ} + f_2\,(\mu\nu,\lambda\sigma)\,. \qquad \text{(A3.5b)}$$

Dabei ist $(ij,kl)^{\circ}$ das Integral, bei dem der Beitrag des neuen Integrals $(\mu\mu,\lambda\sigma)$ bzw. $(\mu\nu,\lambda\sigma)$ noch nicht berücksichtigt wurde.

6. Literaturverzeichnis

1) siehe z. B. P. J. Hay, I. Shavitt, J. Chem. Phys. 60, 2865 (1974)

2) a) R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 247 (1953); b) J. A. Pople, Trans. Faraday. Soc. 49, 1375 (1953)

3) J. Del Bene, H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 48, 4050 (1968)

4) K.-W. Schulte, A. Schweig, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 33, 19 (1974)

5) J. E. Ridley, M. C. Zerner, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 42, 223 (1976)

6) vergl. Lehrbücher z. B.
   a) L. Zülicke, "Quantenchemie I", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973;
   b) F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, New York 1968;
   c) E. U. Condon, G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", University Press, Camebridge 1950;
   d) R. G. Parr, "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", Benjamin, Reading 1963.

7) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969

8) J. A. Pople. D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 129 (1965);
   J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 136 (1965)

9) J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)

10) J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)

11) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)

12) R. G. Parr, J. Chem. Phys. 20, 1499 (1952)

13) E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)

14) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975)

15) J. Hinze, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962)

16) L. Oleari, L. DiSipio, G. DeMichelis, Mol. Phys. 10, 97 (1966)

17) K. Nishimoto, N. Mataga, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 12, 335 (1957)

18) G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964);
    K. Ohno, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 2, 219 (1964)

19) C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. 19, 1445 (1951)
20) A. Das Gupta, S. Huzinaga, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35, 329 (1974)
21) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) 200A, 542 (1951
22) P.-O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955)
23) C. F. Bender, E. R. Davidson, J. Phys. Chem. 70, 2675 (1966)
24) R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35, 33 (1974)
25) a) R. E. Watson, Phys. Rev. 119, 170 (1960);
b) F. Grimaldi, J. Chem. Phys. 43, S 59 (1965)
26) A. Bunge, Phys. Rev. 168, 92 (1968)
27) J. L. Whitten, M. Hackmeyer, J. Chem. Phys. 51, 5584 (1969)
28) B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, J. Chem. Phys. 58, 5745 (1973)
29) S. R. Langhoff, E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8, 61 (1974)
30) O. Sinanoğlu, J. Chem. Phys. 36, 706 (1962); ibid. 3198
31) L. Brillouin, Actualites Sciences et Industries 159, Herman, Paris 1934
32) C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934)
33) P. S. Epstein, Phys. Rev. 28, 695 (1926)
34) R. K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. A250, 312 (1955); ibid. 922
35) H. Kelly, Phys. Rev. 136, 896 (1964)
36) L. Praud, B. Levy, P. Millie, G. Berthier, Int. J. Quantum Chem. 7, 185 (1973)
37) P. Claverie, S. Diner, J. P. Malrieu, Int. J. Quantum Chem. 1, 151 (1967)
38) P. Rancurel, B. Huron, L. Praud, J. P. Malrieu, G. Berthier, J. Mol. Spectr. 60, 259 (1976)
39) M. J. Meath, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 41, 1628 (1964)
40) Z. Gershgorn, I. Shavitt, Int. J. Quantum Chem. 2, 751 (1968)
41) W. Adams, Chem. Phys. Letters 9, 199 (1971)
42) P.-O. Löwdin, Advan. Chem. Phys. 2, 207 (1959)
43) G. A. Segal, R. W. Wetmore, Chem. Phys. Letters 32, 556 (1975)

44) a) B. Roos, Chem. Phys. Letters 15, 153 (1972);
b) P. D. Dacre, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 43, 197 (1976);
c) A. H. Pakiari, N. C. Handy, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 40, 17 (1975)

45) I. Roeggen, Chem. Phys. Letters 31, 271 (1975)

46) H. L. Hase, Universität Marburg 1977, unveröffentlicht

47) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971)

48) QCPE Programm 141 (Quantum Chemical Program Exchange, Blomington, Indiana, USA): P. A. Dobosh

49) J. C. Howland, R. L. Flurry, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 26, 157 (1972)

50) G. Lauer, Universität Marburg, unveröffentlicht

51) QCPE Programm 199: D. B. Neumann, H. Basch, R. L. Kornegay, L. C. Snyder, J. W. Moskowitzt, C. Hornback, S. P. Liebmann

52) R. Pariser, J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)

53) J. A. Pople, Trans. Farad. Soc. 49, 1375 (1953)

54) J. N. Murrel, K. L. McEwen, J. Chem. Phys. 25 1143 (1956)

55) H. Ito, Y. I'Haya, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 2, 247 (1964)

56) J. Cižek, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 6, 292 (1966)

57) M. J. S.Dewar, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. 92, 590 (1970)

58) R. L. Ellis, G. Kuehlenz, H. H. Jaffé, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 26 131 (1972)

59) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley Interscience, New York, 1970.

60) R. N. Dixon, Mol. Phys. 20, 113 (1971)

61) J. W. Rabalais, A. Kartrib, Mol. Phys. 27, 923 (1974)

62) M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973)

63) M. B. Robin, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, G. B. Ellison, K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 57, 1758 (1972)

64) H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker, D. W. Turner, J. Chem. Phys. 51, 52 (1969)

65) C. Fridh, L. Ashbrink, E. Lindholm, Chem. Phys. Letters 15, 408 (1974)
66) A. J. Merer, R. S. Mulliken, Chem. Rev. 69, 639 (1969)
67) J. P. Doering, A. J. Williams, J. Chem. Phys. 47, 4180 (1967)
68) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. 14, 265 (1942)
69) A. Skerbele, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys. 42, 395 (1965)
70) J. P. Doering, J. Chem. Phys. 51, 2866 (1969)
71) M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. Chem. Phys. 51, 45 (1969)
72) L. W. Pickett, E. Paddock, E. Sackter, J. Am. Chem. Soc. 63, 1073 (1941)
73) R. Pariser, J. Chem. Phys. 21, 568 (1953)
74) R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 9, 75 (1976)
75) R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. E. Kammer, J. Chem. Phys. 55, 814 (1971)
76) E. N. Lassetre, S. A. Francis, J. Chem. Phys. 40, 1208 (1964)
77) H. B. Klevens, J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949)
78) M. B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vol. II, Academic Press, New York 1975
79) L. E. Sutton, "Tables of Interatomics Distances", The Chemical Society, London 1958; Suppl. 1965
80) J. H. Moore, Jr., J. Phys. Chem. 76, 1130 (1972)
81) O. Schnepp, zitiert als private Mitteilung in 74)
82) D. F. Evans, J. Chem. Soc. (London), 1960, 1735
83) D. R. Lide Jr., D. Christensen, J. Chem. Phys. 35, 1374 (1961)
84) A. A. Iverson, B. R. Russell, P. R. Jones, Chem. Phys. Letters 17, 98 (1972)
85) A. Almenningen, I. M. Anfinsen, A. Haaland, Acta Chem. Scand. 24, 43 (1970)
86) L. R. H. Scharpen, V. W. Laurie, J. Chem. Phys. 39, 1732 (1963)
87) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. 14, 265 (1942)
88) O.A. Mosher, W. A. Flicker, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 59, 6502 (1973)
89) O. Bastiansen, F. N. Fritsch, K. H. Medlery, Acta Cryst. 17, 538 (1964)

90) P. H. Kasai, R. J. Myes, D. F. Eggers Jr., R. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 30, 512 (1959)
91) I. Sauers, L. A. Grezzo, S. W. Staley, J. H. Moore, J. Am. Chem. Soc. 98, 4218 (1976)
92) B. Bak, J. J. Led. L. Nygaard, J. Rastrup-Andersen, S. O. Soerensen, J. Mol. Struct. 3, 369 (1969)
93) M. I. Davis, T. W. Muecke, J. Phys. Chem. 74, 1104 (1970)
94) J. F. Chiang, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 91, 1898 (1969)
95) R. D. Suenram, M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. 95, 4506 (1973)
96) D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, J. Mol. Spectr. 58, 427 (1975)
97) W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975)
98) G. Maier, B. Hoppe, Tetrahedron Lett. 1973, 861
99) S. Masamune, M. Suda, H. Ona, L. M. Leichter, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 1268
100) L. H. Scherpen, V. W. Laurie, J. Chem. Phys. 43, 2765 (1965)
101) W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. Lond. A179 201 (1941)
102) H. Oberhammer, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 91, 10 (1969)
103) D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, J. Mol. Spectr. 58, 436 (1975)
104) A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2356 (1971)
105) M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. 44, 2664 (1966); Mol. Spectr. 33, 324 (1970(
106) A. Skancke, Acta Chem. Scand. 22, 3239 (1968)
107) M. L. Heffernan, J. A. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1966, 120
108) P. A. Baron, R. D. Grown, F. R. Burden, P. J. Domaille, J. E. Kent, J. Mol. Spectr. 43, 401 (1972)
109) P. J. Domaille, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, Chem. Phys. 6, 66 (1974)
110) P. A. Straub, D. Meuche, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 49, 517 (1966)
111) V. J. Hammond, W. C. Price, Trans. Farad. Soc. 51, 605 (1955)
112) H. B. Klevens, J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 470 (1949)

113) H.-H. Perkampus, I. Sanderman, "UV Atlas Organischer Verbindungen", Butterworths/Verlag Chemie, London/ Weinheim 1966

114) A. W. Hansan, Acta Cryst. 19, 19 (1965)

115) H. B. Klevens, J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 481 (1949)

116) R. D. Nelson, D. R. Lide, A. A. Maryott, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. 10 (1967)

117) R. D. Brown, F. R. Burden, A. J. Jones, J. E. Kent, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1967, 808

118) A. G. Anderson, B. M. Steckler, J. Am. Chem. Soc. 81, 4941 (1959)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Schweig, bin ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit dankbar.

Weiterhin danke ich den Herren Dr. H. Hahn und J. Radloff für wertvolle Anregungen bezüglich der Struktur und Laufzeitoptimierung der Computer-programme, den Mitgliedern unseres Arbeitskreises, insbesondere Herrn G. Lauer, für interessante Diskussionen und Bereitstellung von Programmen sowie der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Lebenslauf

Karl-Wilhelm Schulte, geboren am 26. 7. 1947 in Herne (Westfalen)

1954-1958	Besuch der Volksschule in Wanne-Eickel
1958-1964	Besuch der Städtischen Realschule in Wanne-Eickel
1964-1966	Besuch des Freiherr-vom-Stein-Gymnasiums in Bochum (Aufbauzug für Realschulabsolventen)
2. 11. 1966	Reifeprüfung
1. 1. 1967 - 31. 3. 1968	Ableistung des Wehrdienstes beim Bundesgrenzschutz in Eschwege
15. 4. 1968	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
4. 5. 1970	Vordiplomprüfung in Chemie
12. 10. 1972	Hauptdiplomprüfung in Chemie, anschließend Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. A. Schweig. Thema: "Berechnung von UV-Übergängen mit Hilfe einer auf die dritte Periode erweiterten CNDO/S-Methode"
6. 12. 1973	Abgabe der Diplomarbeit, Beginn der Arbeiten zur Dissertation
1. 10. 1974	Übernahme einer wissenschaftlichen Angestelltenstelle aus Mitteln der Deutschen Forschungegemeinschaft

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Aurich, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Hartkämper, Kirmse, Kuhn, Ludwig, Mahr, Madelung, Nöth, Perst, Reichardt, Reinen, Ringsdorf, Schmid, Schmidt, Schweig, Walcher.